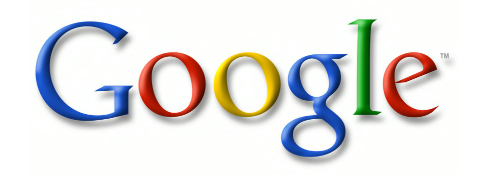


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

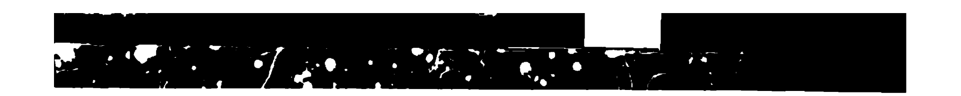
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.





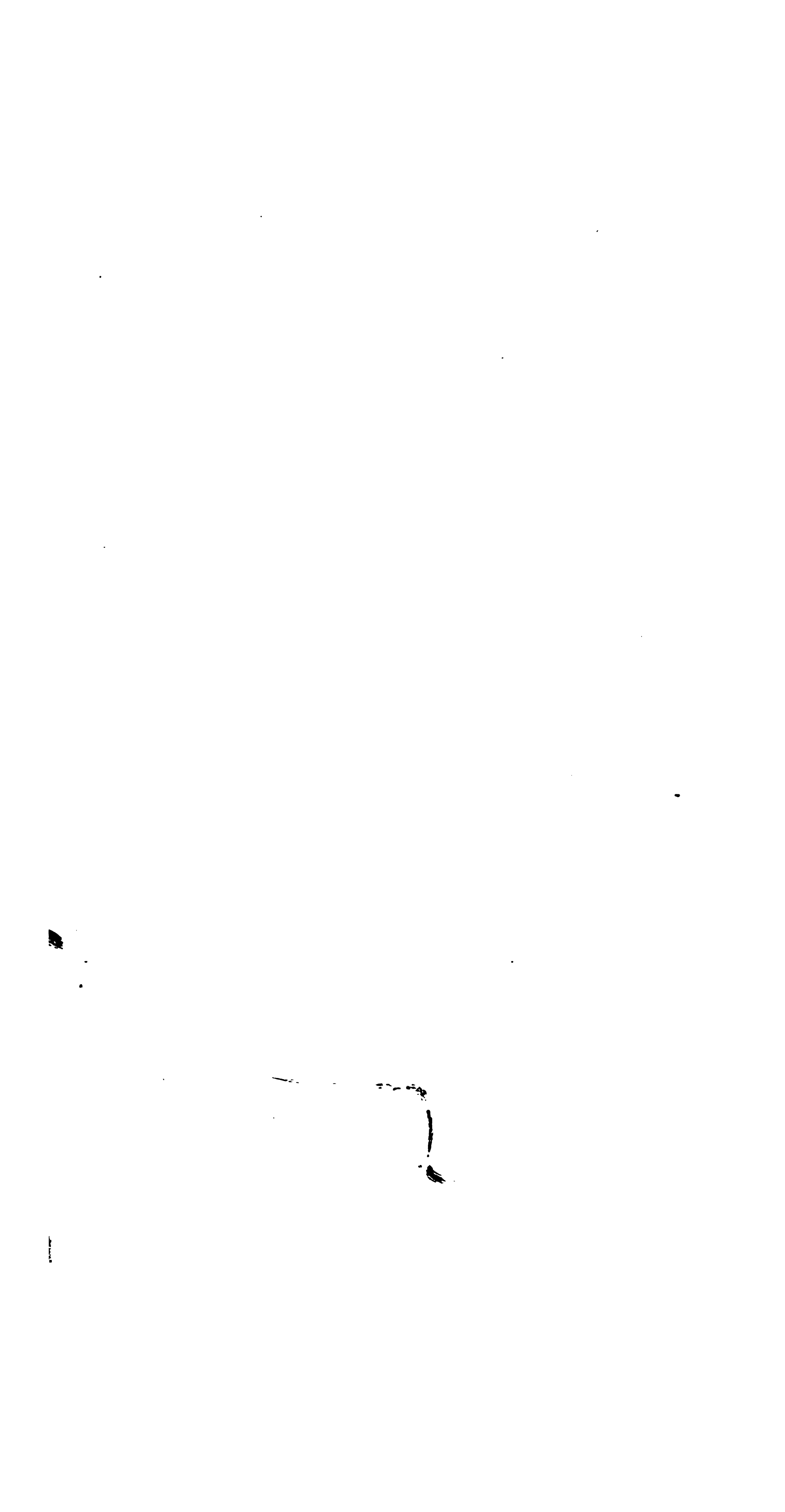
LIBRARY

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.









ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIRECTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTHSCHAFTSKAMMER FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

EINUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

ERSTES HEFT.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1902.

Inhalt des ersten Heftes.

Originalabhandlungen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Schranz.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von H. Weber.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIRECTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTHSCHAFTSKAMMER FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

EINUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1902.

Die Zeitschrift für analytische Chemie enthält nur Originalaufsätze und selbstständige Bearbeitungen; ein Wiederabdruck derselben ist deshalb gesetzlich unerlaubt, und wird die Verlagshandlung denselben als Nachdruck verfolgen.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

108241

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Schranz.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Seite

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Seite

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche. Von L. Grünhut.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von K. Spiro.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von A. Czapski.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.





Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien; Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legirungen.

Von

A. Rössing.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Dr. R. Frühling u. Dr. J. Schulz, Braunschweig.)

Zur Trennung des Kupfers von Zinn, Antimon und Arsen muss nach Ausfällung dieser Stoffe durch Schwefelwasserstoff bekanntlich an Stelle des sonst gebräuchlichen Schwefelammons zur Auflösung der Sulfide jener drei Elemente Schwefelnatrium oder Schwefelkalium angewendet werden, weil, wie der übliche Ausdruck lautet, in ersterem das Schwefelkupfer theilweise löslich und nur in letzteren unlöslich ist. Da Zinnsulfür von Alkalimonosulfiden nicht aufgenommen wird, so ist, wenn nicht mit Sicherheit alles Zinn als im Zustand der höheren Schwefelverbindung vorhanden angenommen werden kann, die alleinige Anwendung von Natrium-, beziehungsweise Kalium-Polysulfiden, also sogenanntem gelbem Schwefelalkali geboten.

Bei Analysen von Legirungen aus Kupfer, Blei, Antimon und Zinn, technisch bekanntlich als Lager- oder Weissmetalle bezeichnet, fiel mir auf, dass die Lösung des Antimons und Zinns in Mehrfach-Schwefelnatrium stets Kupfer enthielt. Die aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Niederschläge waren niemals rein gelb, beziehungsweise rothgelb, sondern stets missfarbig, und die Lösung derselben in Königswasser wurde durch überschüssiges Ammoniak blau gefärbt Es lag ohne Weiteres die Vermuthung nahe, es möchte allein der grössere Gehalt an Schwefel in dem Alkalipolysulfid die Veranlassung zu jener auffallenden Erscheinung geben.

Zu den folgenden Versuchen (Versuchsreihe 1, 2 und 4), welche hierüber Klarheit verschaffen sollten, wurde eine Kupfersalzlösung her-

gestellt, indem etwa 8,5 *g* krystallisirtes, reinstes, trockenes Kupfersulfat zu 1 *l* in Wasser gelöst wurden. 50 *cc* dieser Lösung enthielten nach den Analysen im Mittel 0,09779 *g* Cu.

1. Versuchsreihe.

50 *cc* obiger Kupfersulfat-Lösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit stark gelber Schwefelnatrium-Lösung im Ueberschuss versetzt; nach kurzem Erhitzen wurde filtrirt, der Niederschlag gewaschen, in heisser Salzsäure gelöst und in der Lösung das Kupfer bestimmt. Es wurden gefunden:

0,09376 *g* Cu
0,09192 « «
0,09640 « «
0,09568 « «
0,09264 « «
anstatt 0,09779 « «.

Die Filtrate von den Schwefelkupfer-Niederschlägen wurden mit Essigsäure angesäuert; der abgeschiedene Schwefel wurde abfiltrirt, gewaschen, in gelinder Wärme völlig ausgetrocknet und mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Es hinterblieb dabei ein rothbrauner Rückstand, welcher Schwefel und Kupfer enthielt. Das Kupfer wurde in demselben bestimmt; es wurden erhalten:

0,00399 *g* Cu
0,00559 « «
0,00136 « «
0,00200 « «
0,00479 « «

also Zahlen, welche mit den entsprechenden, vorhin angeführten den verlangten Werth geben. Der Verlust durch Löslichkeit des Schwefelkupfers in gelbem Schwefelnatrium kann also recht erheblich sein; in dem höchsten der angegebenen Fälle betrug derselbe 5,71 % der Gesammtmenge. Noch erheblicher wird derselbe, wenn die Lösung vor dem Filtriren nicht erwärmt wird, wie sich aus der folgenden Versuchsreihe ergibt.

2. Versuchsreihe.

50 *cc* der Kupfersulfat-Lösung wurden mit gelbem Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, und die Mischung 12 Stunden

sich selbst überlassen. Die Filtrate wurden wie vorhin behandelt und ergaben:

0,00439 *g* Cu
0,00351 « «
0,00415 « «
0,00610 « «

3. Versuchsreihe.

0,5 *g* krystallisirtes reinstes Kupfersulfat wurden im Porzellantiegel mit einem Gemisch von trockenem Natriumcarbonat und so viel gepulvertem Schwefel geschmolzen, dass ein Ueberschuss des letzteren in bedecktem Tiegel abbrannte. Die Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt, und der Rückstand ausgewaschen. Das Filtrat gab auf Zusatz von Essigsäure einen röthlichen Niederschlag, aus welchem nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen durch Schwefelkohlenstoff der Schwefel entfernt wurde. Es blieb auf dem Filter ein kupferrother Niederschlag, in welchem die Kupferbestimmung 0,00639 *g* Cu ergab.

Also auch hier dieselbe Erscheinung; es ist deshalb die bekannte und bisher überall für richtig gehaltene und empfohlene Methode der Schwefelleberschmelze zur Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoff-Gruppe von Zinn, Antimon und Arsen bei Gegenwart von Kupfer ungenau.

Ich habe diese Erscheinung der Löslichkeit von Schwefelkupfer in gelbem Schwefelnatrium weiter verfolgt und die Resultate meiner Untersuchungen vor einiger Zeit veröffentlicht.[1]) Daraus ergibt sich, dass Schwefelkupfer wie in gelbem Schwefelammon als $(NH_4)_2Cu_2S_7$, so auch in Natriumpolysulfid als sulfokupfersaures Natrium $Na_2Cu_2S_7$ löslich ist, und zwar um so mehr, je mehr der Einfluss der Luft abgehalten wird und die Auflösung bei niederer Temperatur erfolgt. Man kann so aus der Schwefelleberschmelze bei Anwendung kalten Wassers zur Auflösung und unter Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösung und das Lösungsgefäss alles, beziehungsweise fast alles Schwefelkupfer in Lösung erhalten. Diese Lösung von sulfokupfersaurem Salz scheidet auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren das Anhydrosulfid Cu_2S_6 als rothbraune Substanz mit viel Schwefel gemengt aus, welcher nach dem

[1]) Ueber Polysulfide des Kupfers; Zeitschrift f. anorgan. Chemie **25**, 407 (1900).

Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann. Es resultirt danach das Kupferhexasulfid in reinem Zustande und stellt in diesem einen schon gegen gelinde Temperaturerhöhung wie gegen farbloses Schwefelnatrium sehr empfindlichen Körper dar, der im ersten Falle zunächst in Cu_2S_3, im letzteren in CuS übergeht.

4. Versuchsreihe.

50 *cc* obiger Kupfersulfat-Lösung wurden mit farblosem Schwefelnatrium in geringem Ueberschuss versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt; der Niederschlag wurde abfiltrirt und genau so wie bei den früheren Versuchen behandelt. Es wurden erhalten:

0,09751 *g* Cu
0,09772 « «
0,09748 « «
0,09772 « «

Die von den Niederschlägen abgelaufenen Flüssigkeiten wurden ebenfalls mit Essigsäure zersetzt, bei weiterer Behandlung des Ausgefällten wurde jedoch kein Rückstand von Schwefelkupfer erhalten.

Aus diesen Versuchen folgt also die zwingende Nothwendigkeit, zur Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe bei Gegenwart von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) niemals ein anderes als farbloses Schwefelnatrium anzuwenden.

Nach früheren Versuchen von Thomsen wirkt Schwefelnatrium auf Kupfersulfid unter Entziehung von etwas Schwefel, wodurch ein Körper Cu_4S_3 entstehen soll; eine farblose Lösung von Natriummonosulfid färbt sich also beim Stehen über Kupfersulfid gelb, so dass immer etwas Disulfid entstehen muss. Der Schwefelgehalt der niederen Alkalipolysulfide reicht aber noch nicht aus, um Schwefelkupfer in Lösung zu bringen.

Will man also Kupfer von Zinn, Antimon und Arsen trennen, so ist, da man nur Alkalimonosulfid anwenden darf, für eine genügende Oxydation oder Chlorirung des Zinns Sorge zu tragen, sei es nun, dass man die Schwefelmetalle und Legirungen mit Salpetersäure zur Trockne abdampft, oder eine Lösung derselben in Salzsäure unter Zufügung von Kaliumchlorat oder eine solche in Königswasser herstellt.

Zur Trennung von Blei und Kupfer von Zinn und Antimon in Legirungen wird besonders eine Methode empfohlen, welche

auf der Ueberführung von Zinn und Antimon in unlösliche Oxyde durch Salpetersäure beruht, während Blei und Kupfer als Nitrate in Lösung gehen. Frühere Angaben, dass bei geeigneter Concentration der Salpetersäure der Oxydationsrückstand frei von Blei und Kupfer erhalten werden sollte, kann ich nach meinen vielfachen diesbezüglichen Versuchen nicht bestätigen; in allen Fällen enthielt der Rückstand grössere oder geringere Mengen von Kupfer und Blei, auch wenn die Legirung sehr fein zerkleinert war. Möglicher Weise ist das Kupfer bei den früheren Versuchen aus vorher angeführtem Grunde bei Behandlung des ausgewaschenen Rückstandes mit gelbem Schwefelnatrium mit in Lösung gegangen und übersehen worden. Es bleibt für diesen Fall also nichts Anderes übrig, als den nach Filtration der salpetersauren Lösung, oder viel einfacher, mit Umgehung des sehr langwierigen Filtrirens und Auswaschens, den nach dem Abdampfen der Salpetersäure erhaltenen Rückstand, welchen man zweckmässig zur Neutralisation aller etwa noch vorhandenen Säure zunächst mit etwas verdünnter Natronlauge verrührt, mit farblosem Schwefelnatrium in kleinem Ueberschuss zu versetzen, gelinde zu erwärmen und nach Verdünnung mit Wasser und Absetzenlassen zu filtriren. Das Filtrat ist jetzt frei von Blei und Kupfer; der Rückstand wird mit Schwefelnatrium enthaltendem Wasser ausgewaschen und in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst; aus dieser Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, und in dem bleifreien Filtrat das Kupfer nach bekannten Methoden bestimmt.

Anstatt dieser Abscheidung von Antimon und Zinn durch Eindunsten mit Salpetersäure ziehe ich einen anderen Weg vor, der viel schneller zum Ziel führt. 2 *g* der Legirung, welche hierfür nur grob zerkleinert zu sein braucht — es genügen gewöhnliche Drehspäne — werden in möglichst wenig Königswasser gelöst; die Lösung wird zur Sicherheit noch mit wenig Kaliumchlorat erwärmt, mit Wasser unter Zusatz von etwas Weinsäure verdünnt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit farblosem Schwefelnatrium in möglichst geringem Ueberschuss versetzt. Nach kurzem Erwärmen und Absetzen wird filtrirt ohne den Niederschlag auf das Filter zu bringen, der Rückstand mit heissem, wenig Schwefelnatrium enthaltendem Wasser gewaschen, in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst, und die Lösung zur Trennung von Blei und Kupfer in bekannter Weise weiter behandelt.

Es handelt sich danach nur noch um eine zweckmässige Scheidung von Antimon und Zinn in dem gesammten Filtrat.

Die vom Schwefelblei und Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung ist in vorzüglicher Weise zur Elektrolyse geeignet. Kann oder will man dieselbe nicht anwenden, so lässt sich die Trennung von Antimon und Zinn auch auf chemischem Wege sehr schnell und genau ausführen.

Die unzweckmässigste, weil mindestens zeitraubendste Methode ist die der Natronschmelze nach Rose; auch die Abänderung nach Hampe ist noch umständlich. Ich glaubte zuerst dagegen in der Methode von Carnot[1]) eine leicht und bequem ausführbare gefunden zu haben. Dieselbe besteht darin, dass die salzsaure Lösung der beiden Metalle, je nachdem dieselbe mehr oder weniger freie Säure enthält, mit Ammoniak bis zur annähernden Neutralität oder mit Chlorammon, dann mit 2 *g* Oxalsäure in Lösung und hierauf wieder mit Ammoniak versetzt wird, ohne jedoch ganz zu neutralisiren. Man verdünnt sodann auf 250—300 *cc* und fügt eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron hinzu, welche mindestens 10 mal so viel krystallisirtes Salz enthält als die zu fällende Menge des Antimons beträgt. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung in Folge der Abscheidung von Schwefel und Antimonoxysulfür:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = Sb_2OS_2 + 6\,NaCl + 4\,SO_2,$$

während Zinn in Lösung bleibt. Man erhitzt, bis der Niederschlag roth geworden ist, setzt dann 1—2 *cc* Salzsäure, in Wasser gelöst, hinzu, und erhält einige Minuten im Kochen. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, und die Flüssigkeit sich geklärt, so fügt man noch einige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt wieder zum Sieden. Sobald hierbei eine rein weisse Trübung entsteht, ist das Antimon völlig abgeschieden; bildet sich dagegen noch ein gelber oder rother Niederschlag, so muss nochmals Salzsäure oder auch unterschwefligsaures Natron zugegeben werden; entsteht gar keine Trübung, so fehlt es an unterschwefligsaurem Natron, das von Neuem zuzusetzen ist, bis durch Salzsäure eine rein weisse, milchige Trübung entsteht. Das Filtrat vom Antimonniederschlage wird mit Ammoniak übersättigt, eine Trübung oder ein Niederschlag in Schwefelammon gelöst, das Zinn jetzt hieraus mit Essigsäure als Schwefelzinn gefällt und in bekannter Weise bestimmt.

In diesen Angaben von Carnot scheint mir aber ein Widerspruch zu liegen. Die Ausfällung des Antimons soll nur bei Gegenwart einer geringen Menge freier Salzsäure vollständig sein, dagegen könne sie

[1]) Diese Zeitschrift **27**, 650.

unvollständig sein, falls nur freie Oxalsäure vorhanden ist. Die nach Vorschrift hergestellte Lösung enthält nun aber vor dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons oxalsaures Ammon und etwas freie Oxalsäure, da nicht völlig neutralisirt wurde; nach dem Zusatz des Salzes und beim Kochen entsteht schweflige Säure, welche bei der Siedetemperatur, zum grössten Theil wenigstens, entweicht. Wird nun Salzsäure zugesetzt, so wird bei dem vorschriftsmässigen Mengenverhältniss zwischen dieser, dem unterschwefligsauren Salz und Oxalsäure letztere ganz oder zum Theil in Freiheit gesetzt, sie wird sich aber ihrerseits wieder mit noch unverändertem unterschwefligsaurem Natron umsetzen, und Salzsäure ist also als solche je nach der Menge des letzteren entweder überhaupt nicht vorhanden, oder in geringem Ueberschuss, wie sie es zur völligen Fällung des Antimons nach Carnot auch sein soll. Dann ist aber in letztem Falle kein unterschwefligsaures Salz mehr vorhanden, ein weiterer Zusatz von Salzsäure kann also keine Trübung mehr hervorrufen. Wenn aber wiederum freie Salzsäure zugegen ist, so zersetzt sich die Zinnlösung, wie auch Carnot angibt, unter Abscheidung von Schwefel, Sulfür und Oxyd.

Ich habe diese Methode zuerst in unveränderter Form, sodann mit einigen Abänderungen angewandt; nach meinen Erfahrungen aber, welche sich auf eine grosse Anzahl von Versuchen stützen, gibt sie immer ungenaue Resultate, auch dann, wenn man nach der ersten Fällung das Filtrat vom Antimonniederschlage nochmals in derselben Weise behandelt. Es bleiben fast stets — und ganz besonders habe ich dieses in aus Zinn- und Antimonsalz gemischten Lösungen beobachtet — nennenswerthe Mengen von Antimon in Lösung, wie man leicht nachweisen kann, wenn man das letzte Filtrat nach Verjagung der schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff-Wasser mischt; es entsteht hier fast stets eine rothe Färbung oder ein orangefarbener Niederschlag.

Die Abänderung von Andrews[1]), wonach man das Kochen mit Thiosulfat so lange fortsetzen soll, bis ein Viertel des Flüssigkeitsvolumens verdampft ist, kann zur Erhöhung der Genauigkeit der Methode nicht beitragen.

Sichere Resultate erzielt man mit der Clarke'schen Methode[2]), welche bekanntlich darauf beruht, dass aus Zinn- und Antimonlösungen

[1]) Diese Zeitschrift **38**, 796.
[2]) Diese Zeitschrift **9**, 487.

bei Gegenwart von viel freier Oxalsäure und Abwesenheit viel freier Mineralsäuren in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff nur Antimon ausgefällt wird. Die Methode ist in dem vorliegenden Falle, wo beide Elemente als Sulfosalze in Schwefelnatrium gelöst vorhanden sind, durch einige praktische Abänderungen noch einfacher zu gestalten, da man die Elemente durchaus nicht erst als Schwefelverbindungen aus der Lösung zu fällen und dieselben nicht erst wiederum durch Salzsäure in Lösung zu bringen nöthig hat. Man entfärbt die Lösung der Sulfosalze zweckmässig zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd in gelinder Wärme, neutralisirt annähernd mit Salzsäure und setzt dann zu der erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung von 25—30 *g* Oxalsäure. Dann leitet man in der Siedehitze etwa $^{1}/_{2}$ Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, entfernt sodann die Flamme, ohne das Einleiten des Gases zu unterbrechen, und filtrirt nach 5—10 Minuten noch heiss den in grossen Flocken sich absetzenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser löst man denselben auf dem Filter wiederum in möglichst wenig Schwefelnatrium oder Schwefelammon, zieht das Filter mehrmals mit heissem Wasser aus, neutralisirt diese Lösung wiederum annähernd mit Salzsäure, versetzt mit einer heissen Lösung von 15—20 *g* Oxalsäure und leitet nochmals in der beschriebenen Weise etwa 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, um die bei der ersten Fällung mit dem Antimon ausgefällten kleinen Zinnmengen völlig in Lösung zu halten.

Die vereinigten, das Zinn enthaltenden Filtrate werden warm mit Ammoniak übersättigt und mit n i c h t z u w e n i g Schwefelammon versetzt; das Zinn wird aus dieser Lösung durch E s s i g s ä u r e als Sulfid gefällt und in bekannter Weise als SnO_2 zur Wägung gebracht. Bei sehr zinnreichen Legirungen, wie es die Lagermetalle häufig sind, wird man bei Anwendung des g e s a m m t e n Filtrats vom Antimonniederschlage eine zu reichliche Fällung von Schwefelzinn erhalten und deshalb besser nur einen gemessenen Theil des auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrats anwenden. Auch ist nach meinen Erfahrungen zur völligen Fällung des Zinns ein beträchtlicher Ueberschuss von freiem Schwefelwasserstoff nothwendig, der durch r e i c h l i c h e n Zusatz von Schwefelammon vor der Ansäuerung, besser aber und unter Vermeidung grösserer Mengen abgeschiedenen Schwefels durch Einleiten in die angesäuerte Lösung eingebracht wird.

Da die C l a r k e'sche Methode, nach welcher ich stets sehr befriedigende Resultate erhalten habe, bereits von anderen Seiten auf ihre

Zuverlässigkeit geprüft worden ist, so brauche ich für sie speciell wohl keine Beleganalysen anzuführen. Ich werde jedoch für die gesammte, im Vorstehenden ausgeführte Arbeitsweise einige Belegzahlen angeben, doch erst am Schluss nach der Besprechung der Wägungsform des Antimons, auf welche ich noch mit einigen Worten eingehen muss.

Nachdem Brunck[1]) durch seine Versuche das Vorurtheil gegen die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd beseitigt und die Zuverlässigkeit derselben nachgewiesen hat, kann dieselbe unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaassregeln überall angewendet werden. Zu diesen gehört nach Brunck vor allem die Ausschliessung der Möglichkeit, dass reducirende Gase mit dem Antimonoxyd in Berührung gelangen können, so dass also weder das Filter verbrannt noch das Antimonoxyd im bedeckten Tiegel geglüht werden darf, da in letzterem Falle, wie die Versuche gezeigt haben, die Flammengase sich unter dem vorspringenden Rande des Tiegeldeckels fangen und in den Tiegel gelangen. Das Glühen hat im offenen Tiegel, welcher in einen passenden kreisrunden Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt wird, zu geschehen.

Ich verfahre zur Bestimmung des Antimons in folgender Weise. Der durch Behandlung der Antimon-Zinnlösung mit Schwefelwasserstoff in der Hitze gefällte Antimonniederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser zunächst zur Entfernung freien Schwefels mit Alkohol, sodann mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol[2]), endlich mit reinem Alkohol und Aether ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Der Niederschlag lässt sich nun fast völlig vom Filter lostrennen, den geringen anhaftenden Rest löst man in wenig heissem Schwefelammon, verdampft diese Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel und glüht den Rückstand. Hierauf bringt man die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, oxydirt mit rauchender Salpetersäure, verdampft, zuerst mit aufgelegtem Uhrglas, auf dem Wasserbade und wiederholt, wenn sich noch freier, nicht oxydirter Schwefel zeigen sollte, diese Operation so lange, bis sich solcher nicht mehr bemerkbar macht. Dann erhitzt man vorsichtig zur Verjagung der entstandenen Schwefelsäure und steigert allmählich die Temperatur mit Berücksichtigung der

1) Diese Zeitschrift **34**, 171.
2) Thiele, diese Zeitschrift **30**, 473.

angegebenen Vorsichtsmaassregel. Zum Schluss wird auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Die vollständige Entfernung freien Schwefels, auf welche in den Lehrbüchern der analytischen Chemie viel zu wenig Gewicht gelegt ist, ist unbedingt nöthig, ehe stärker erhitzt wird, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen. Im anderen Falle verflüchtigt sich Antimon, und dieser Verlust kann sehr beträchtlich sein, ja zur völligen Verflüchtigung führen. Ueberstreut man das fertig geglühte Antimontetroxyd mit etwas reinem Schwefel, erhitzt man darauf zum Glühen und wiederholt dieses Verfahren, so wird man ganz beträchtliche Gewichtsabnahme constatiren. Es wurden in zwei Versuchen in dieser Weise folgende Zahlen erhalten:

	0,253 *g*	0,2644 *g* Sb_2O_4
nach dem Glühen mit Schwefel:		
	0,201 *g*	0,0724 « « «
	0,052 «	0,0504 « « «

Antimontrioxyd wie -Tetroxyd werden nämlich, wie diesbezügliche Versuche gezeigt haben, beim Erhitzen mit Schwefel im Kohlensäurestrom schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur glatt in Antimontrisulfid verwandelt, zum Beispiel $Sb_2O_4 + S_5 = Sb_2S_3 + 2SO_2$.

Da das Trisulfid beim Erhitzen unter Luftzutritt wieder in Trioxyd übergeht, ist ein Antimonverlust durch Verflüchtigung unter den angegebenen Bedingungen erklärlich. Die Analyse solcher Legirungen lässt sich auf die mitgetheilte Art in sehr kurzer Zeit und mit völlig hinreichender Genauigkeit ausführen.

Zum Schluss einige Belegzahlen für die Gesammtanalyse eines Weissmetalls.

Angewandt: 2 *g*.

Gefunden:

I.

0,1353 *g* $PbSO_4$	= 0,0924 *g* Pb	= 4,62 %	Pb
0,2048 « Cu_2S	= 0,1636 « Cu	= 8,18 «	Cu
0,2760 « Sb_2O_4	= 0,2180 « Sb	= 10,90 «	Sb
Filtrat: 1000, davon 200 *cc*.			
0,3867 *g* SnO_2	= 0,3045 *g* Sn	= 76,12 «	Sn
	Summe	99,82 %.	

II.

0,1350 *g*	$PbSO_4$	= 0,0922 *g* Pb =	4,61 %	Pb
0,2045 «	Cu_2S	= 0,1633 « Cu =	8,17 «	Cu
0,2750 «	Sb_2O_4	= 0,2171 « Sb =	10,86 «	Sb
0,3864 «	SnO_2	= 0,3042 « Sn =	76,06 «	Sn
		Summe	99,70 %	

III.

0,1355 *g*	$PbSO_4$	= 0,0925 *g* Pb =	4,63 %	Pb
0,2050 «	Cu_2S	= 0,1636 « Cu =	8,18 «	Cu
0,2772 «	Sb_2O_4	= 0,2188 « Sb =	10,94 «	Sb
0,3856 «	SnO_2	= 0,3036 « Sn =	75,90 «	Sn
		Summe	99,65 %	

IV.

0,1355 *g*	$PbSO_4$	= 0,0925 *g* Pb =	4,63 %	Pb
0,2052 «	Cu_2S	= 0,1638 « Cu =	8,19 «	Cu
0,2780 «	Sb_2O_4	= 0,2195 « Sb =	10,98 «	Sb
0,3866 «	SnO_2	= 0,3044 *g* Sn =	76,10 «	Sn
		Summe	99,90 %	

Ueber den Nachweis von kleinen Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln.

Von

J. C. Berntrop,

I. Assistent am chemischen Laboratorium des städtischen Gesundheitsamtes zu Amsterdam.

Bekanntlich liegt die grosse Schwierigkeit beim Nachweis von Arsen in organischen Substanzen darin, dass letztere vorher zerstört werden müssen, wenn man das Arsen in eine geeignete Form überführen will, welche erlaubt, seine Anwesenheit, sei es nach der Gutzeit'schen Methode, mit dem Apparat von Marsh oder auf andere Weise, zu constatiren.

Die verschiedenen Methoden, welche bis jetzt für die Zerstörung der organischen Substanzen vorgeschlagen worden sind, leiden sämmtlich an dem Uebel, dass in den meisten Fällen die Operation sehr viel Zeit

in Anspruch nimmt, was besonders bei Massenuntersuchungen äusserst störend wirkt.

Eine grosse Gefahr liegt weiter bei denjenigen Zerstörungsmethoden, welche nur zur Abscheidung von Kohle aus den organischen Substanzen führen, die dann mit Wasser ausgezogen wird, in dem Umstand, dass bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Arsens dieselben theilweise oder gänzlich von der Kohle zurückgehalten werden können.

Gelegentlich einer Untersuchung von verschiedenen Biersorten auf die Anwesenheit von Arsenverbindungen versuchte ich, im Hinblick auf das oben Angeführte, eine Zerstörung der organischen Substanz zu umgehen, und so hat sich die folgende Methode herausgebildet, welche vor den anderen besonders den Vorzug haben dürfte, dass das Arsen isolirt wird und also störende Körper wie Antimonverbindungen und schwefelhaltige Substanzen nicht anwesend sind.

In erster Linie sei bemerkt, dass es mir nicht möglich war, das Bier als solches, zum Beispiel für die Gutzeitprobe, zu benutzen, wegen der sehr starken Schaumbildung, welche hierbei auftritt, und auch, weil wegen der Anwesenheit von Eiweisskörpern im Bier, Schwefelwasserstoff entwickelt wird.

Bei der von mir ersonnenen Methode wird die zu untersuchende Substanz, nachdem das Arsen durch Hinzufügung von Brom in eine Arsensäureverbindung übergeführt worden ist, mit Ammon im Ueberschuss, sodann mit einer Lösung von Natriumphosphat und schliesslich mit Magnesiamixtur versetzt. Der sich hierbei bildende Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat nimmt das entstandene Ammonmagnesiumarseniat in sich auf.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende, wenn es sich zum Beispiel um die Untersuchung von Bier handelt:

Man fügt zu 1 *l* (oder mehr) des zu untersuchenden Bieres einige Tropfen Brom, schüttelt von Zeit zu Zeit tüchtig durch und überlässt sodann die Flüssigkeit während 12 Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit wird sie mit Ammon übersättigt; man fügt etwa 5 *cc* einer gesättigten Natriumphosphatlösung und 10 *cc* Magnesiamixtur hinzu und lässt die Mischung während 24 Stunden an einem einigermaassen warmen Ort ruhig stehen.

Nunmehr wird die überstehende klare Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage decantirt und durch ein gehärtetes Filter gegossen, auf welches auch der Niederschlag selbst so vollständig als möglich

gebracht wird; dann wird er zweimal mit wenig ammoniakhaltigem Wasser (1 : 3) ausgewaschen und auf dem Filter mit 50—100 *cc* warmer, verdünnter Schwefelsäure (1:8) behandelt. Die so entstehende Lösung lässt man in die Flasche tropfen, in welcher auch noch der restirende Theil des krystallinischen Niederschlags an der Wand haftet, damit auch dieser Rest gelöst wird.

Zum Schluss wird die erhaltene Flüssigkeit in einem Kjeldahlkolben unter Hinzufügung von kleinen Mengen von Salpetersäure erhitzt, bis sie ganz farblos geworden ist und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Durch dieses Verfahren werden die obengenannten Eiweisssubstanzen zerstört. Die Flüssigkeit ist jetzt vollständig geeignet für die Methode von Gutzeit oder Marsh oder auch für jede andere, welche für den Nachweis des Arsens benutzt werden kann. Zur Controlirung der Brauchbarkeit des oben beschriebenen Verfahrens wurde unter anderem 1 Tropfen Liquor Fowleri (Lösung von arseniger Säure in Kaliumcarbonat), welcher also 0,0005 *g* As_2O_3 enthält, nebst einigen Tropfen Brom zu 250 *g* einer Suppe hinzugefügt.

Nachdem die Masse während 12 Stunden gestanden hatte, decantirte man die überstehende Flüssigkeit von dem Reste ab, welcher dann mit 200 *cc* Wasser ausgeschüttelt wurde; nach dem Absetzen wurde nochmals decantirt. Den jetzt noch verbleibenden Rest presste man in einem Colirtuche aus und fügte die abfliessende Flüssigkeit den anderen Abgüssen hinzu. Nach der Fällung mit Magnesiamixtur und so weiter, wie oben angegeben, entstand aus dem erhaltenen Arseniat im Marsh-schen Apparat ein sehr starker Spiegel. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ein Zehntel der angewandten Arsenmenge noch einen deutlich wahrnehmbaren Spiegel liefern wird.

Ueberdies hat sich die Methode bei zahlreichen Untersuchungen von Bier, Syrupen [1]) et cetera mit zum Theil äusserst geringen Spuren von Arsenik auf's Beste bewährt.

Es ist selbstverständlich, dass eine genaue Vorprüfung der anzuwendenden Materialien jedem Versuch vorangehen muss.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, diese qualitative Methode womöglich zu einer quantitativen umzuarbeiten.

---

[1]) Bei diesen nimmt man zweckmässig etwa 50 *g* Substanz und verdünnt auf 500 *cc*.

Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat für Unterrichtslaboratorien.

Von

Alfred Wöhlk.

Da es von grosser Bedeutung ist, in Unterrichtslaboratorien einen guten, sich selbst regulirenden Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat zu haben, der genügende Mengen des Gases liefert, ohne dass er zu oft auseinander genommen und gereinigt zu werden braucht, sind zahlreiche Apparate für diesen Zweck empfohlen worden. Einer der besten Entwickelungsapparate, welcher auch eine weite Verbreitung gefunden hat, ist der Kipp'sche. Mehrere Jahre hindurch wurde denn auch im hiesigen Laboratorium eine Combination von zwei sehr grossen Kipp'schen Apparaten angewandt. Es zeigte sich aber:

1. Dass bei grösserer Kälte schon nach ein paar Tagen der Hals des obersten Behälters von auskrystallisirtem Eisenchlorür vollständig verstopft sein konnte, so dass der Apparat oft auseinander genommen und mit warmem Wasser gereinigt werden musste.

2. Dass die Säure des gebildeten Eisenchlorürs wegen nur ziemlich unvollständig ausgenutzt wurde, so dass der Apparat alle Tage vollständig mit neuer Säure gefüllt werden musste, um genügende Mengen Gas zu entwickeln; dieser Umstand verursachte zugleich täglich eine erhebliche Belästigung durch Schwefelwasserstoffgeruch.

3. Das Schwefeleisen musste so weit zerkleinert werden, dass ein Theil davon nicht verwandt werden konnte, theils weil das Pulver oder die kleineren Stückchen leicht eine Verstopfung hervorgerufen hätten, theils weil das Pulver ein genaues Schliessen der geschliffenen Apparatentheile verhindert haben würde.

Es war mir deshalb daran gelegen, einen Apparat zu construiren, der, ohne diese Mängel zu besitzten, eine genügende Leistungsfähigkeit hatte. Dies ist mir durchaus gelungen; der von mir construirte Apparat entspricht noch nach $^5/_4$ jähriger Benutzung vollständig meinen Erwartungen, und glaube ich deshalb, dass eine Beschreibung des Apparates von Interesse sein dürfte. Das Princip ist dem Lehrbuche der anorganischen qualitativen Analyse von Barfoed entnommen.

Der Apparat, auf einem hinreichend langen und starken Holztisch angebracht, besteht aus 2 starken Mariotte'schen Flaschen B und C (Fig. 1), deren Tubenweite bei H und I circa 4,5 *cm* ist. Der Schwefeleisen-

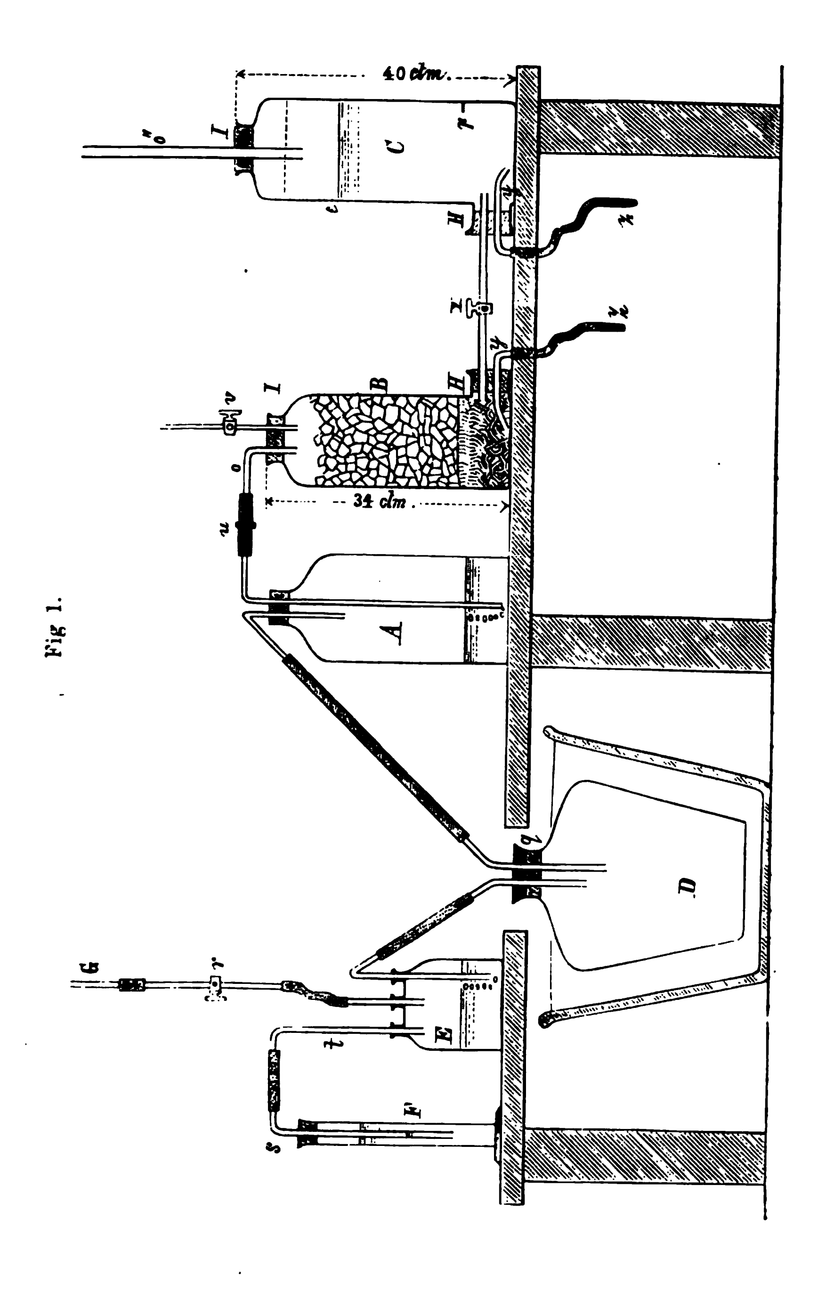


Fig 1.

behälter B, der circa 3 *l* fasst, ist innen zunächst mit grösseren dann mit kleineren Porzellanscherben (oder Glasscherben) bis zu einer Höhe von 6 *cm* gefüllt. Darüber werden die Schwefeleisenstücken gebracht, die am besten dick und gross (circa 20—24 *cc* gross) und so weit wie möglich frei von Pulver und kleineren Stückchen sein müssen. In den Säurebehälter C, der circa 5 *l* fasst, wird rohe, arsenfreie Salzsäure, mit ihrem halben Volumen Wasser gemischt, bis zur passenden Höhe hineingegossen. Das lange Glasrohr o″ dient nur dazu, dass der Laboratoriumsdiener beurtheilen kann, wie gross die grösste Menge Säure ist, die man anwenden darf. Ausser q sind alle Stöpsel aus Kautschuk. B und C communiciren mittelst eines 33 *cm* langen Glasrohrs mit dem Hahn x, dessen Durchbohrung mindestens 6 *mm* sein muss. Die Röhren y, die beinahe bis zum Boden von B und C reichen, sind mit schwarzen Kautschukschläuchen versehen, die mittelst Glasstäbchen verschlossen werden; die Schläuche sind 2 bis 3 mal jährlich zu erneuern. A ist eine gewöhnliche Flasche von 2—4 *l*, die als Waschflasche dient und deren Zuleitungsrohr mittelst Kautschukschlauchs und Hofmann'scher Klemmschraube u mit dem Ableitungsrohr o verbunden ist. D ist ein gewöhnlicher, im Korb stehender Glasballon, etwa 60 *l* haltend, der als Druckregulator dient. Seine zwei Glasröhren sind im Stöpsel q angebracht, der mit einer dicken Schicht Pech vollkommen luftdicht gemacht wird. E ist eine gewöhnliche Woulfe'sche Flasche ($^1/_2$—1 *l*), die durch t mit dem Manometer F in Verbindung steht. F ist ein circa 35—40 *cm* hoher und schmaler Cylinder, bis $^4/_5$ mit Wasser gefüllt, durch den Wasserstand im Rohre s kann der Laboratoriumsdiener leicht beobachten, ob genügender Druck von Schwefelwasserstoff in der Leitung vorhanden ist. Ferner kann er, wenn die Laboratoriumsarbeiten vorüber sind, s herausnehmen und diese Leitung zur Darstellung von Schwefelammonium anwenden. Mittelst des Glasrohrs r ist der Apparat mit der Zinnrohrleitung G verbunden, durch welche der Schwefelwasserstoff zum Laboratorium geleitet wird. Hier steht G in Verbindung mit einem System von 8 Glashähnen, die wie r und v eine Durchbohrung von 2 *mm* haben.

Wenn nun der Apparat gebraucht werden soll, wird zunächst r dann u und zuletzt x geöffnet. Allmählich verzehrt die Säure von C das Schwefeleisen in B und die Verunreinigungen werden zwischen den Porzellanscherben ausgeschieden, verstopfen aber nicht den Hahn x, wenn nur die Eisenchlorürlösung durch y entfernt wird (siehe unten).

Wenn der Apparat ausser Function gesetzt werden soll, wird zunächst u dann r geschlossen und, wenn der Schwefelwasserstoff im Laufe von 15—25 Minuten die Säure nach C zurückgetrieben hat, der Hahn x. Dann öffnet man den Sicherheitshahn v 2 Secunden lang, wodurch eine ganz geringe Schwefelwasserstoffmenge entweicht. Nachdem der Apparat sodann geschlossen ist, zapft der Laboratoriendiener alle Tage so viel (circa $^1/_2$—$^3/_4$ *l*) aus C heraus, dass die Eisenchlorürlösung und der Schlamm von B, die ungefähr 5 *cm* hoch bis zur Marke p stehen, entfernt werden. Ebenso zapft er alle zwei bis drei Tage die Eisenchlorürlösung (circa $^1/_2$ *l*) aus B. Der Apparat steht dann bis zum nächsten Tage, wonach die ausgezapfte Eisenchlorürlösung durch frische Säure in C ersetzt wird. An Frosttagen wird das Wasser in A, E und F durch eine ziemlich concentrirte Kochsalzlösung ersetzt.

Im hiesigen Unterrichtslaboratorium für qualitative Analyse werden 2 Paar der Entwickelungsapparate (B + C) gebraucht, so dass der Schwefelwasserstoff mittelst T Rohrs in dieselbe Waschflasche A geleitet wird.

Meiner Erfahrung nach geben zwei Behälter B mit zusammen 6,625 *kg* Schwefeleisen und zwei Behälter C mit einem allmählichen Verbrauch von im ganzen 18 *l* roher, etwa 38 procentiger Salzsäure mit 9 *l* Wasser eine mehr als hinreichende Schwefelwasserstoffmenge für 33 Studirende in 57 Stunden. Der Apparat gibt einen angenehmen, gleichmässigen Strom von Schwefelwasserstoff, arbeitet geruchlos, und sogar bei sehr kaltem Wetter war der Hahn x nie verstopft, wenn nur das regelmässige Auszapfen durch y stattfand.

Chemisches Laboratorium der pharmaceutischen Lehranstalt zu Kopenhagen, August 1901.

Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure.

Von

Professor **Dr. E. Riegler.**

I. Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate und der Schwefelsäure.

Das Princip beruht auf der vollständigen Fällung einer salzsauren Lösung der Sulfate mittelst eines Ueberschusses einer bestimmten Menge Chlorbaryumlösung (welche genau 30,5 *g* reines krystallisirtes Baryum-

chlorid [$BaCl_2 + 2H_2O$] in 1000 *cc* Wasser enthält). Ein Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht genau 10 *mg* SO_3.

Der Ueberschuss an Baryumchlorid, nach vollständiger Ausfällung der Schwefelsäure, wird nun auf gasvolumetrischem Wege [1]) nach folgendem Princip bestimmt:

1) Behandelt man Chlorbaryumlösung mit Jodsäure, so bildet sich Salzsäure und unlösliches Baryumjodat: $BaCl_2 + 2HJO_3 = Ba(JO_3)_2 + 2HCl$;

2) Baryumjodat mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht entwickelt Stickstoff:

$$Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 6N$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmessröhre aufgesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden Chlorbaryums, respective des Schwefeltrioxydes, berechnen.

Es folgt nämlich aus obiger Gleichung, dass 6 Atome Stickstoff einem Molecül Baryumjodat oder einem Molecül SO_3 entsprechen. Führt man die diesbezügliche Rechnung aus, so findet man, dass 1 *mg* Stickstoff entspricht 0,9504 *mg* SO_3 oder 1 *cc* Stickstoff bei 0^0 und 760 *mm* Druck entspricht 1,192 *mg* SO_3.

Der Ueberschuss an Chlorbaryum nach vollständiger Fällung der Sulfate darf nicht mehr als 5 *cc* betragen, weil die entsprechende Menge Baryumjodat aus Hydrazinsulfat schon so viel Stickstoff entwickelt, dass die Bürette des Azotometers fast damit gefüllt wird.

Das Verfahren ist nun folgendes: Man gibt in ein etwa 100 *cc* fassendes Erlenmeyer-Kölbchen 30 bis 40 *cc* von der auf Sulfate zu untersuchenden Flüssigkeit (sollte dieselbe nur sehr kleine Mengen Sulfate enthalten, so muss man ein entsprechend grosses Volumen durch Eindampfen soweit concentriren, dass nur 30—40 *cc* zur Bestimmung gelangen); man fügt etwa 5 Tropfen concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und lässt genau 5 *cc* (mittelst einer genauen Pipette) Chlorbaryumlösung (welche 30,5 *g* $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1000 *cc* Wasser enthält) einfliessen; nachdem die Mischung klar geworden ist, muss man sich überzeugen, dass Chlorbaryum im Ueberschuss vorhanden ist. Zu diesem Zwecke gibt man in ein kleines Uhrglas 1—2 Tropfen Kaliumchromatlösung und fügt mittelst eines Glasstabes 1—2 Tropfen von der klaren

[1]) Mittelst des Knop-Wagner'schen Azotometers, dessen Construction und Gebrauch ich als bekannt voraussetze.

Lösung hinzu; entsteht ein gelblicher Niederschlag (am leichtesten wahrzunehmen, indem man das Uhrglas auf ein schwarzes Papier stellt), so ist Chlorbaryum im Ueberschuss; entsteht kein Niederschlag, so lässt man in das Kölbchen wieder 5 *cc* Chlorbaryumlösung einfliessen, schüttelt durch, lässt den Niederschlag absetzen und prüft genau wie vorher, ob jetzt Chlorbaryum im Ueberschuss vorhanden ist. Man verfährt so weiter, bis dies der Fall ist, und notirt die Anzahl der Cubikcentimeter Chlorbaryumlösung, welche zu diesem Zwecke verwendet wurden und welche 5 *cc* oder 2×5, 3×5 et cetera sein wird. Nun lässt man noch einmal aufkochen, schüttelt und lässt vollständig erkalten, dann fügt man hinzu 5 *cc* einer 6procentigen Jodsäurelösung, schüttelt und lässt $^1/_4$ Stunde ruhig stehen.

Der Niederschlag, bestehend aus $Ba(JO_3)_2 + BaSO_4$, wird auf einem kleinen (9 *cm* Durchmesser) Filterchen gesammelt und mit Wasser so lange gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser 100 *cc* ausmachen; man nimmt nun das Filterchen sammt Niederschlag vorsichtig aus dem Trichter, rollt es ein wenig zusammen und gibt es in das innere Gefässchen des Entwickelungsapparates des Knop-Wagner'schen Azotometers; in die äussere Abtheilung lässt man vorsichtig etwa 40 *cc* einer 2procentigen Hydrazinsulfatlösung[1]) einfliessen.

Das Entwickelungsgefäss wird mit einem passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und in ein Kühlgefäss so tief eingesenkt, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäss, sowie auch der hohe Glascylinder, in welchem sich die beiden communicirenden Büretten befinden, sind mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt.

Durch den Kautschukstopfen, welcher das Entwickelungsgefäss verschliesst, geht eine mit einem Glashahne versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Der Glashahn wird entfernt, und der untere Meniscus des Wasserspiegels in der getheilten Bürette genau auf den Nullpunkt eingestellt. Nach Ablauf von 10 Minuten wird der Glashahn an seiner Stelle fest eingesetzt, und zwar so, dass das Entwickelungsgefäss mit der getheilten Bürette communicirt.

Man nimmt nun das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, lässt aus der ungetheilten Bürette etwa 10 *cc* Wasser ablaufen

[1]) Diese wird dargestellt, indem man 10 *g* Hydrazinsulfat in einem Becherglas mit 200 *cc* Wasser bis zur Auflösung erhitzt und mit Wasser bis auf 500 *cc* auffüllt.

und schüttelt es kräftig $^1/_2$ Minute durch; man wartet einige Minuten ab, schüttelt wieder $^1/_2$ Minute und wiederholt dieses Verfahren, bis der im Anfang (durch sich ausscheidendes Jod) gelb erscheinende Inhalt des Entwickelungsgefässes endlich farblos wird.

In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, steigt das Wasser in der ungetheilten Bürette; man muss demnach durch Oeffnen des betreffenden Hahnes dasselbe ablaufen lassen. Man stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlgefäss, wartet 15 Minuten und stellt das Wasserniveau in beiden Büretten gleich hoch; gleichzeitig liest man die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab [1]).

Das entwickelte Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen bei 0° und 760 *mm* Druck reducirt (was sehr leicht mittelst der Tabellen zur Gasometrie von Dr. A. Baumann ausgeführt wird) und mit dem Factor 1,192 multiplicirt. Das Product ergibt die entsprechende Menge SO_3. Nun ist aber das Baryumjodat in Wasser nicht absolut unlöslich, so dass also die gelöste Menge der Zersetzung mit Hydrazinsulfat entgeht. Um diesen Fehler zu vermeiden, muss man zu der oben berechneten Menge SO_3 einen Correctionswerth hinzufügen.

Ich habe nun durch viele Versuche gefunden, dass dieser Correctionswerth für 100 *cc* Filtrat und Waschwasser 3,5 *mg* beträgt.[2])

Zieht man von der zur Fällung angewandten Menge Chlorbaryum, ausgedrückt in Milligrammen SO_3[3]), diejenige ab, welche als Ueberschuss nach unserem Verfahren gefunden wurde, so ergibt die Differenz diejenige Menge SO_3, welche in der zur Bestimmung angewandten Menge Flüssigkeit enthalten ist.

Zur Erleichterung der Berechnung habe ich die auf Seite 22 folgende Tabelle ausgearbeitet. Man multiplicirt das entwickelte Volumen Stickstoff mit dem der Versuchstemperatur und dem herrschenden Barometerstande entsprechenden Factor; das Product ergibt direct das Gewicht an SO_3 in Milligrammen, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0°, die Tension des Wasserdampfes wie auch der Factor 1,192 berücksichtigt wurde.

[1]) Der direct abgelesene Barometerstand wird auf 0° reducirt, indem man bei der Temperatur von 10—12° 1 *mm*, bei 13—19 2 *mm* und 20—25° 3 *mm* davon abzieht.

[2]) 100 *mg* Wasser lösen 22,4 *mg* $Ba(JO_3)_2$ = 3,5 *mg* SO_3.

[3]) 5 *cc* Chlorbaryumlösung entsprechen 50 *mg* SO_3.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle werden sowohl Barometerstand wie auch Temperatur abgerundet, das heisst Werthe unter $^1/_2$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $^1/_2$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

Zur Prüfung der Methode wurden 2,1778 *g* umkrystallisirtes, scharf getrocknetes Kaliumsulfat in 1000 *cc* Wasser gelöst, so dass ein Cubikcentimeter dieser Lösung genau 1 *mg* SO_3 enthielt. Von dieser Lösung wurden 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 *cc* in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, wenn nöthig mit Wasser auf 40 *cc* verdünnt, 5 Tropfen concentrirte Salzsäure zugefügt, zum Sieden erhitzt und mittelst einer genauen Pipette 5 *cc* von der titrirten Chlorbaryumlösung einfliessen gelassen. Die gänzlich abgekühlten Lösungen wurden mit 5 *cc* einer 6 % igen Jodsäurelösung versetzt, geschüttelt, nach $^1/_4$ Stunde der Niederschlag auf ein kleines Filterchen gebracht, mit Wasser gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser 100 *cc* ausmachten, und weiter genau so verfahren wie beschrieben.

Die Resultate der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen sind die folgenden:

Angewendet SO_3 *mg*	Entwickeltes Volum Stickstoff reducirt auf 0° u. 760 *mm* = Vo.	Berechnetes Gewicht SO_3 = p nach der Formel p = Vo × 1,192 + 3,5 *mg*.	Gefundene Menge SO_3 — 50 — p in *mg*.
5	34,4	44,5	5,5
10	30,4	39,7	10,3
15	26,0	34,5	15,5
25	18,1	25,1	24,9
30	14,1	20,3	29,7
40	5,6	10,2	39,8

Der Versuchsfehler beträgt demnach einige Zehntel-Milligramme SO_3.

Ich will noch einen Versuch anführen.

Abgewogen 0,203 *g* K_2SO_4 = 0,0932 *g* SO_3.

Angewendet 10 *cc* Chlorbaryumlösung.

Erhalten bei 16° und 766 *mm* 3,4 *cc* N.

Factor aus der Tabelle 1,1120 × 3,4 = 3,78 *mg* SO_3

Correctionswerth . . . . = 3,5

7,28 *mg*

Folglich 100 — 7,28 = 0,0927 *mg* SO_3,

was mit der abgewogenen Menge 0,0932 *mg* gut stimmt.

	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
	1,	1.	1,	1,	1,	1,	1,	1.	1,	1,
730	0638	0588	0537	0484	0432	0381	0327	0273	0220	0165
731	0654	0602	0551	0500	0448	0395	0341	0288	0234	0179
732	0668	0617	0565	0514	0462	0409	0355	0302	0248	0194
733	0684	0632	0581	0528	0478	0423	0369	0316	0262	0208
734	0698	0646	0595	0544	0492	0437	0385	0330	0276	0222
735	0714	0660	0609	0558	0508	0453	0399	0346	0290	0236
736	0728	0676	0625	0572	0522	0467	0413	0360	0305	0250
737	0742	0692	0639	0586	0536	0481	0427	0374	0319	0264
738	0758	0706	0653	0602	0550	0495	0441	0388	0333	0278
739	0772	0722	0669	0616	0566	0509	0455	0402	0347	0292
740	0788	0738	0683	0630	0580	0525	0471	0418	0363	0308
741	0802	0750	0699	0646	0593	0540	0487	0434	0379	0322
742	0818	0766	0713	0660	0607	0554	0501	0448	0393	0336
743	0832	0780	0727	0674	0623	0568	0515	0462	0407	0350
744	0848	0794	0743	0690	0637	0584	0529	0476	0421	0364
745	0862	0810	0757	0704	0651	0598	0541	0490	0435	0378
746	0878	0824	0771	0718	0665	0612	0559	0504	0451	0394
747	0892	0838	0787	0732	0681	0626	0575	0520	0465	0408
748	0906	0854	0801	0748	0695	0640	0589	0534	0479	0422
749	0922	0868	0815	0762	0709	0656	0603	0548	0493	0436
750	0936	0884	0831	0776	0725	0670	0617	0562	0507	0452
751	0951	0898	0846	0793	0740	0686	0633	0577	0523	0466
752	0965	0912	0860	0807	0754	0700	0647	0591	0537	0480
753	0981	0928	0876	0821	0768	0716	0661	0605	0551	0494
754	0995	0942	0890	0837	0784	0730	0675	0619	0565	0508
755	1011	0958	0904	0851	0798	0744	0689	0633	0579	0522
756	1025	0972	0920	0865	0812	0758	0703	0649	0593	0536
757	1039	0986	0934	0879	0826	0772	0719	0663	0607	0550
758	1055	1002	0948	0895	0842	0788	0733	0677	0621	0564
759	1069	1016	0964	0909	0856	0802	0747	0691	0635	0578
760	1085	1032	0978	0923	0870	0816	0761	0705	0651	0595
761	1098	1046	0993	0940	0885	0831	0776	0722	0665	0609
762	1114	1060	1007	0954	0901	0847	0792	0736	0681	0623
763	1128	1076	1021	0968	0915	0861	0806	0750	0695	0637
764	1144	1090	1037	0984	0929	0875	0820	0766	0709	0652
765	1158	1106	1051	0998	0943	0889	0834	0780	0723	0666
766	1172	1120	1065	1012	0959	0903	0848	0794	0737	0682
767	1188	1134	1081	1028	0973	0919	0862	0808	0751	0696
768	1202	1150	1095	1042	0987	0933	0878	0822	0765	0710
769	1216	1164	1111	1056	1001	0947	0892	0836	0779	0724
770	1232	1180	1125	1072	1017	0962	0906	0852	0795	0739

II. Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der freien wie auch der gebundenen Kohlensäure.

Das Princip beruht auf der Fällung der freien oder gebundenen Kohlensäure mittelst einer Baryumhydroxydlösung in Form von Baryumcarbonat, welches auf gasvolumetrischem Wege nach folgendem Principe bestimmt wird:

1. Baryumcarbonat mit Salzsäure behandelt gibt Baryumchlorid:
$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2;$$
2. Baryumchlorid mit Jodsäure bildet unlösliches Baryumjodat:
$$BaCl_2 + 2HJO_3 = Ba(JO_3)_2 + 2HCl;$$
3. Baryumjodat mit Hydrazinsulfat entwickelt daraus freien Stickstoff:
$$Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4H_2SO_4 =$$
$$BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 6N.$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Messröhre aufgesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden Kohlendioxydes berechnen.

Aus obigen Gleichungen folgt nämlich, dass 6 Atome Stickstoff einem Molecül Baryumjodat oder einem Molecüle Kohlendioxyd entsprechen. Führt man nun die diesbezügliche Rechnung aus, so findet man, dass für je 1 *mg* Stickstoff 0,5223 *mg* CO_2 in Rechnung zu bringen sind, oder 1 *cc* N, gemessen bei 0° und 760 *mm* Druck, entspricht 0,6552 *mg* CO_2. Da das Baryumjodat in Wasser nicht absolut unlöslich ist (100 *g* Wasser lösen 32 *mg* Baryumjodat), ist es nothwendig, dafür eine Correction anzubringen; zu diesem Zwecke muss man für je 100 *cc* Waschwasser und Filtrat 2,1 *mg* CO_2 zu dem gefundenen Resultate hinzu addiren. (2,1 *mg* CO_2 entsprechen 22 *mg* $Ba(JO_3)_2$).

Das Verfahren ist nun folgendes:

Man gibt in einen Glaskolben die auf Kohlensäure und auf Carbonate zu untersuchende Lösung, respective das kohlensaure Salz, welches in Wasser gelöst wird. Die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure darf aber nicht mehr als höchstens 25 *mg* betragen, weil die Baryumcarbonatmenge, welche daraus entsteht, so viel Baryumjodat bildet, dass das Volumen Stickstoff, welches Hydrazinsulfat daraus entwickelt, fast die Bürette füllt.

Man fügt einige Cubikcentimeter Baryumhydratlösung hinzu, verkorkt, schüttelt und lässt den Niederschlag von Baryumcarbonat (eventuell

auch Baryumsulfat, welches nichts schadet) sich absetzen. Man filtrirt durch ein kleines Filterchen, wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser, stellt das den Niederschlag enthaltende Filter sammt Trichter auf ein kleines Kölbchen, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den Niederschlag vollständig in das Kölbchen (mit etwa 30 *cc* Wasser); man lässt etwa 15 Tropfen concentrirte Salzsäure eintropfen und schüttelt mehrmals durch; nun gibt man 5 *cc* einer 6procentigen Jodsäurelösung hinzu, schüttelt etwa $^1/_4$ Minute und lässt das Ganze $^1/_4$ Stunde stehen.

Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen (9 *cm* Durchmesser) Filterchen und wäscht mit Wasser, bis Filtrat und Waschwasser zusammen etwa 100 *cc* betragen. Dann nimmt man das Filterchen sammt Niederschlag vorsichtig aus dem Trichter, rollt es etwas zusammen und befestigt es in dem inneren Gefässchen des Entwickelungsapparates des Knop-Wagner'schen Azotometers, während in den äusseren Raum mittelst Pipette 40 *cc* einer 2procentigen Hydrazinsulfatlösung gebracht werden, und verfährt nun weiter genau so, wie dies früher bei der Bestimmung der Sulfate beschrieben wurde. Das direct abgelesene Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen, das heisst auf 0^0 und 760 mm Druck reducirt, mit dem Factor 0,6552 multiplicirt und zu dem Product der Correctionswerth 2,1 addirt; man erhält so die Menge Kohlendioxyd in Milligrammen.

Zur Controle der Methode wurde 1 *g* K_2CO_3 in 100 *cc* Wasser gelöst; 10 *cc* dieser Lösung (entsprechend 100 *mg* K_2CO_3) wurden mit einigen Cubikcentimetern Wasser versetzt, das Kölbchen verkorkt und geschüttelt und weiter wie oben verfahren; der Niederschlag wurde auf einem Filterchen gesammelt, gewaschen, in ein Kölbchen gespritzt, mittelst einiger Tropfen Salzsäure gelöst und 5 *cc* einer 6procentigen Jodsäurelösung zugefügt; nach gutem Durchschütteln und etwa $^1/_4$ Stunde Stehen wurde der Niederschlag von $Ba(JO_3)_2$ wieder auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit Wasser gewaschen (bis Filtrat und Waschwasser 100 *cc* betrugen) und endlich mittelst Hydrazinsulfates, wie früher beschrieben, behandelt.

Das entwickelte Volumen Stickstoff war 49,9 *cc* (25^0, 756 *mm* Druck); reducirt auf 0^0 und 760 *mm* = 44,1 *cc*;

demnach 44,1 × 0,6552 = 28,89
Correctionswerth = 2,1
30,99 *mg* CO_2

Theoretisch enthalten 100 *mg* K_2CO_3 31,8 « «

Angewandt 50 *mg* K_2CO_3. Erhalten 23,5 *cc* N (25°, 756 *mm*); reducirt auf 0° und 760 *mm* = 20,7 *cc*;

demnach 20,7 × 0,6522 = 13,56 *mg* CO_2
Correctionswerth = 2,1
15,66 *mg* CO_2

Theoretisch enthalten 50 *mg* K_2CO_3 = 15,9 « «
Die Resultate sind demnach sehr gute.

Bestimmung des Schwefels in den Proteïnkörpern.

Von

Thomas Osborne.[1])

a) Bestimmung des Totalschwefelgehaltes.

Ungefähr 10 *g* Natriumperoxyd werden in einem Nickeltiegel in Hydrat verwandelt indem man etwas Wasser zusetzt und so lange über einer Alkohollampe erhitzt, bis der Wasserüberschuss ausgetrieben ist. Nun rührt man 1—2 *g* des Proteïns in das etwas abgekühlte Hydrat ein und oxydirt, indem man die Temperatur steigert und kleine Mengen Natriumperoxyd zusetzt, bis die Oxydation vollendet ist. Die geschmolzene Masse wird dann in 400 *cc* Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so lange erhitzt, bis der Ueberschuss des Peroxyds zerstört und das Chlor ausgetrieben ist, durch reines Papier filtrirt, mit Ammoniak neutral gemacht und ein Ueberschuss von 4 *cc* concentrirter Salzsäure zugesetzt. Aus der siedenden Lösung wurde die Schwefelsäure dadurch gefällt, dass man allmählich verdünnte Chlorbaryumlösung zusetzte. Nachdem die Probe über Nacht auf einem Dampftische gestanden hatte, wurde das Baryumsulfat abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen.

b) Bestimmung des lose gebundenen Schwefels. Schulz's Methode.

Schulz's Methode besteht darin, dass man ein Gramm des Proteïns mit 50 *cc* einer 30 %igen Sodalösung, 1 *g* metallischen Zinkes und

[1]) Aus: Studies from the research Laboratory of the Connecticut Experiment Station. Aus dem Englischen übersetzt und für diese Zeitschrift bearbeitet von Dr. V. Griessmayer.

etwas essigsaurem Blei mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem man die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert hat, wird das gebildete Bleisulfid abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sammt dem Filtrirpapier mit Soda und Kalisalpeter geschmolzen. Osborne schmolz das Bleisulfid mit Soda und Natriumperoxyd. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung des Bleis mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, mit einem Ueberschuss von Salzsäure eingedampft, und der Schwefel als Baryumsulfat auf dem gewöhnlichen Wege bestimmt.

Druckmethode.

Ein bis fünf Gramm des Proteïns werden in einem Nickeltiegel mit 50 *cc* einer 50 $^0/_0$ igen Sodalösung, die etwas essigsaures Blei enthält, gut durchgemischt, die Mischung in einem Autoklaven zwei bis sieben Stunden lang bei Temperaturen von 135—165 ^{0} C. erhitzt, wobei eine Oxydation dadurch verhütet wird, dass man den Luftsauerstoff im Autoklaven durch Natriumpyrogallat absorbiren lässt. Das so beim Erhitzen gebildete Bleisulfid wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Soda und Natriumperoxyd geschmolzen und, da das Vorkommen von Kieselsäure durch die Verwendung von Nickelgefässen ausgeschlossen war, der Schwefel direct aus der angesäuerten Lösung der Schmelze unter den obigen Bedingungen als Baryumsulfat gefällt.

Bestimmung des gesammten und des lose gebundenen Schwefels in verschiedenen Proteïnen.

Von den in diesem Kapitel behandelten vielen Proteïnsubstanzen, welche zumeist von Osborne und seinen Mitarbeitern dargestellt worden sind, soll nur das Edestin im Detail vorgeführt werden, weil hierbei alle wichtigen Fragen zur Besprechung gelangen. Bezüglich der Provenienz der einzelnen hier vorgeführten Proteïne vergleiche man: 1) die Proteïde der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen von Dr. Victor Griessmayer, Heidelberg 1897; 2) die Zeitschrift für das landwirthschaftliche Versuchswesen in Oesterreich, 1.—3. Jahrgang (1898—1900).

Edestin.

Dies Proteïn findet sich in den Samen von Hanf, Flachs, Melonen. Kürbis und Ricinus vor. Da es sich rasch in oktaëdrischen Krystallen

ausscheidet, wenn seine Kochsalzlösungen dialysirt oder abgekühlt werden. so können leicht relativ reine Präparate davon dargestellt werden.

Die folgenden Bestimmungen wurden mit 24 verschiedenen krystallisirten Präparaten aus Hanfsamen gemacht.

Tabelle I.

Procentgehalt an Gesammtschwefel in Edestinpräparaten aus Hanfsamen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
0,931	0,934	0,980	0,895	0,983	0,960	0,944
0,942	0,924	0,938	—	0,963	—	0,941
0,910	0,937	—	—	—	—	—
VIII	**IX**	**X**	**XI**	**XII**	**XIII**	**XIV**
0.990	0.990	0,997	0,943	0,874	0,864	0,900
0,972	—	0,987	—	0,900	0,866	—
0,963	—	—	—	—	—	—
XV	**XVI**	**XVII**	**XVIII**	**XIX**	**XX**	**XXI**
0,902	0,893	0,934	0,941	0,964	0,939	0,932

Der Durchschnitt dieser Zahlen ist 0,936 %. Es ist also möglich, den Gesammtschwefelgehalt mit erheblicher Genauigkeit zu bestimmen, aber es ist auch klar, dass diese verschiedenen Präparate nicht genau denselben Schwefelgehalt aufweisen. Wie schon früher gezeigt, besteht das krystallisirte Edestin aus einer Mischung des basischen Proteïnmoleculs mit Säuren, deren Natur von dem Charakter und der Menge der zur Zeit der Fällung des Edestins gegenwärtigen Salze abhängt. Wenn Präparat XXIII, das aus Ammonsulfatlösung auskrystallisirt war, in Wasser suspendirt und gegen Phenolphtaleïn mit Kalilauge neutral gemacht worden war, blieb das Edestin ungelöst und wurde durch Filtration vom Wasser getrennt, in dem sich eine Menge von Kaliumsulfat vorfand, entsprechend dem Betrage der neutralisirten Säure.

Dieses und ein anderes ähnlich dargestelltes Präparat enthielten folgende Mengen Gesammtschwefel:

XXII	XXIII
1,125 %	1,084 %
1,110 «	
1,103 «	

Die Acidität dieser Präparate gegen Phenolphtaleïn war gleich einem Gehalt an Schwefelsäure entsprechend dem Schwefelüberschusse in denselben über den Durchschnittsgehalt der Präparate I – XXI, welch' letztere alle aus Kochsalzlösungen dargestellt worden waren. Diese letzteren, in obiger Weise neutralisirt, lieferten hauptsächlich Chlorkalium, aber zusammen mit diesem Chlorid wurde immer auch eine geringe Menge Sulfat aufgefunden. Die Differenzen im Schwefelgehalt der Präparate I—XXI sind hiermit erklärt. Dieser Ueberschuss an Schwefel ist daher nicht als zum Proteïnmolecül gehörig anzusehen. Der Betrag an diesem Schwefel ist nicht gross, da die Gesammtacidität der Präparate in keinem Falle 1,2 *cc* einer $^1/_{10}$ Normallösung per Gramm überstieg, was einer Schwefelsäuremenge mit einem Schwefelgehalte gleich 0,19 % Proteïn entspricht.

Ein solcher Schwefelüberschuss ergibt sich aus den Präparaten XXII und XXIII, in welchen durch die Analyse festgestellt wurde, dass die Acidität von Schwefelsäure herrühre.

Um den wirklichen Schwefelgehalt zu finden, der dem Edestinmolecül zukommt, bestimmte Osborne den Gesammtschwefel in einem sehr reinen und vollständig neutralen Präparate, das man erhielt, indem man Edestinchlorid mehrmals umkrystallisirte, seine Lösung gegen Phenolphtaleïn neutralisirte und wieder umkrystallisirte. Zwei Schwefelbestimmungen in diesem Präparate gaben 0,880 und 0,887 %. Der Durchschnitt aus diesen Ziffern: **0,884** liefert unfraglich genau den Gesammtschwefelgehalt des Edestinmolecüls.

Mit diesem Resultate stimmen manche früheren überein, namentlich IV, XII, XIII, XIV, XV und XVI, welche alle entweder aus Präparaten stammten, die hauptsächlich aus Bichlorid bestanden, löslich in reinem Wasser und die bei der Neutralisation einen äusserst geringen Sulfatgehalt aufwiesen, oder aus solchen Präparaten, die gegen Phenolphtaleïn neutral gemacht worden waren.

Tabelle II.

Procentgehalt an lose gebundenem Schwefel im Edestin.

a) 1 *g* gekocht mit 30%iger Natronlauge Zn und Pb $(C_2H_3O_2)_2$

7½ Stunden					
VIII	XI	XVI	XVII	XXIII	XX
0,282	0,376	0,355	0,309	0,297	0,348
0,263	0,286	0,321	0,303	—	0,302
—	0,277	0,277	—	—	—

b) 1 *g* im Autoklaven erhitzt mit 30%iger Natronlauge und Pb $(C_2H_3O_2)_2$

Bei 135°					7½ Stunden	
2 Stunden		3 Stunden			5 *g* bei 165°	
VIII	XXIII	VIII	XVI	XXIII	XXIV	XXV
0,366	0,307	0,276	0,275	0,314	0,339	0,363
0,297	—	—	0,265	0,300	0,344	0,347
—	—	—	—	0,297	—	0,340
—	—	—	—	0,240	—	0,337

Von den mit 1 *g* Edestin angestellten Bestimmungen sind vier so hoch wie die mit 5 *g* bei der höheren Temperatur; der Durchschnitt von allen ist jedoch entschieden niedriger.

Da die mit 5 *g* Edestin bei höherer Temperatur erhaltenen Resultate wahrscheinlich die genaueren sind, so mag deren Durchschnitt: **0,346** % als der genaueste Repräsentant des lose gebundenen Schwefels erachtet werden, der aus Edestin in Form von Bleisulfid gewonnen werden kann.

Tabelle III.

Verhältniss des lose gebundenen Schwefels zum Gesammtschwefel.

Proteïn	Gesammtschwefel	Lose gebundener Schwefel	Verhältniss des lose gebundenen Schwefels zum Gesammtschwefel in Procenten
Serumalbumin	1,930	1,280	66 ⎫
Oxyhämoglobin (Hund)	0,568	0,335	59 ⎬ ⅔
Seroglobulin (Pferd) .	1,110	0,630	57 ⎪
Gliadin	1,027	0,619	60 ⎭

Proteïn	Gesammt-schwefel	Lose gebundener Schwefel	Verhältniss des lose gebundenen Schwefels zum Gesammtschwefel in Procenten	
Oxyhämoglobin (Pferd)	0,380	0,190	50	½
Vignin	0,426	0,214	50	
Amandin	0,429	0,217	50	
Globin	0,420	0,200	48	
Glycinin	0,710	0,320	46	
Vicilin	0,200	0,092	46	
Legumin	0,385	0,165	41	
Edestin	0,880	0,346	40	
Zeïn	0,600	0,212	35	⅓
Ovovitellin	1,028	0,348	34	
Fibrin	1,100	0,380	34	
Excelsin	1,086	0,350	32	
Ovalbumin	1,616	0,491	30	
Phaseolin	0,312	0,072	23	¼
Caseïn	0,800	0,101	13	⅛

Wenn wir vom Phaseolin und Caseïn für jetzt absehen, so könnte man annehmen, dass das Proteïnmolecül entweder 2 oder 3 Atome Schwefel enthält. Eine solche Annahme setzt aber voraus, dass in den meisten Fällen die Gesammtheit des lose gebundenen Schwefels unter den Bedingungen unserer Versuche in Bleisulfid umgewandelt werden kann. Die mit Edestin erhaltenen Resultate zeigen aber deutlich, dass die eine Hälfte seines Schwefels nicht so abgespalten werden kann, denn die höchsten Werthe, die man erhielt, erreichten nicht die Hälfte des Gesammtschwefels; ja die meisten erreichten kaum ein Drittel desselben. Wenn dies für Edestin richtig ist, so mag es auch für manche anderen Proteïne gelten. Wir müssen daher sehen, ob die Menge des lose gebundenen Schwefels mit einer bestimmten Menge von Schwefelatomen übereinstimmt oder nicht, wie sie in Tabelle V verzeichnet ist.

In der nächsten Tabelle IV sind die Proteïne nach ihrem Schwefelgehalte geordnet. Der Gehalt an lose gebundenem Schwefel bei diesen Proteïnen, die in dieser Tabelle mit einem Atom solchen Schwefels auftreten, stimmt fast genau mit dem berechneten. Bei denen, die mit einer grösseren Anzahl von Atomen locker gebundenen Schwefels auftraten, zeigt die Mehrzahl einen Mindergehalt gegenüber dem berechneten.

Tabelle IV.
Atome von fest und locker gebundenem Schwefel.

Proteïn	Gesammtschwefel	Atome fest gebundenen Schwefels	Atome des locker gebundenen Schwefels	Procente an locker gebundenem Schwefel, gefunden	Procente an locker gebundenem Schwefel, berechnet	Differenz zwischen Befund und Berechnung	Verhältniss des gefundenen Schwefels zum berechneten in Procenten
Legumin . . .	0,385	1	1	0,165	0,193	— 0,028	81
Oxyhämoglobin (Pferd)	0,390	1	1	0,190	0,195	— 0,005	97
Globin (Pferd) . . .	0,420	1	1	0,200	0,210	— 0,010	95
Vignin	0,426	1	1	0,214	0,213	+ 0,001	100
Amandin	0,429	1	1	0,217	0,213	+ 0,004	104
Oxyhämoglobin (Hund)	0,568	1	2	0,335	0,379	— 0,037	88
Zeïn	0,600	2	1	0,212	0,200	+ 0,012	106
Glycinin	0,710	2	2	0,320	0,355	— 0,035	90
Hordeïn	0,847	2	2	0,348	0,423	— 0,073	83
Edestin	0,880	2	2	0,347	0,440	— 0,093	79
Gliadin	1,027	2	3	0,619	0,629	— 0,010	99
Ovovitellin . . .	1,028	3	2	0,348	0,410	— 0,062	83
Excelsin	1,086	3	2	0,350	0,430	— 0,080	81
Seroglobulin (Pferd) .	1,110	2	3	0,630	0,666	— 0,036	95
Fibrin	1,100	3	2	0,380	0,440	— 0,060	86
Ovalbumin	1,616	5	3	0,491	0,609	— 0,118	81
Seralbumin (Pferd) . .	1,930	2	7	1,280	1,498	— 0,218	85

Bevor eine Entscheidung über die Menge des locker gebundenen Schwefels getroffen werden kann, der in den Molecülen dieser verschiedenen Proteïnkörper enthalten ist, ist es nothwendig, zu wissen, ob aller solcher Schwefel unter den Bedingungen obiger Versuche als Bleisulfid erhalten werden kann. Alle Forscher, die sich mit der Bestimmung des locker gebundenen Schwefels beschäftigt haben, betonten die Aehnlichkeit im Verhalten dieser Substanzen mit dem des Cystins unter ähnlichen Umständen; aber erst Mörner hat das Cystin selbst unter den Producten des Abbaues der Proteïnkörper entdeckt. So fand er im Harn 6,8 $^0/_0$, in der Eischale 6 $^0/_0$, im Menschenhaar 12,6 $^0/_0$ und im Serumalbumin über 1 $^0/_0$ Cystin.

Embden hat diese Angaben bestätigt, nur fand er in obigen Proteïnen Cysteïn und betrachtet daher letzteres für das erste Zer-

setzungsproduct und Cystin erst für ein secundäres Product. Hieraus kann man mit Wahrscheinlickeit entnehmen, dass ein Theil des locker gebundenen Schwefels vieler Proteïnkörper einem Cysteïn- oder Cystincomplex angehört.

Wenn aber dem so ist, so müssen die quantitativen Bestimmungen des locker gebundenen Schwefels zu gering ausfallen, da es bekannt ist, dass nur ein Theil des Schwefels von Cystin und Cysteïn durch Sieden mit Lösungen von Soda und Bleiacetat in Bleisulfid verwandelt werden kann. Es möchte demgemäss scheinen, dass wir von den meisten Proteïnen, und zumal von den schwefelreichen, den locker gebundenen Schwefel gar nicht vollständig gewinnen können.

Ein Blick auf Tabelle V zeigt jedoch, dass — drei Ausnahmen abgerechnet — der locker gebundene Schwefel, den man von solchen Proteïnen erhielt, welche mehr wie 0,43 % Schwefel enthalten, 79—90 % des berechneten bildete, während der Gehalt, den man von solchen erhielt, die weniger wie 0,43 % Schwefel enthalten, mit dem berechneten innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Analyse übereinstimmte. Nur bei solchen Proteïnen der Tabelle, welche mehr wie ein Atom locker gebundenen Schwefel zu enthalten scheinen, ist die gefundene Menge erheblich geringer wie die berechnete.

Diese Thatsachen finden eine Erklärung in Mörner's Entdeckung von zwei schwefelhaltigen Gruppen, welche beide beim Behandeln mit alkalischen Bleilösungen Bleisulfid liefern. Es ist wohl möglich, dass Cystin oder Cysteïn nur von solchen Proteïnen ein Bestandtheil sind, die verhältnissmässig reich an Schwefel sind, so dass von diesen nur ein Theil des zu diesen Gruppen gehörigen Schwefels als Sulfid erhalten werden kann, während von den anderen, die nur den zweiten von Mörner beobachteten Complex enthalten, aller Schwefel erhalten werden kann. Der bei dem Edestin thatsächlich gefundene Gehalt an locker gebundenem Schwefel stimmt wohl mit einer solchen Annahme, denn wenn 1 Atom des Schwefels einem Complex angehört, der allen seinen Schwefel als Sulfid hergibt, so würden wir aus dieser Quelle 0,22 % erhalten, und wenn ein anderes Atom dem Cysteïn (Embden fand im Edestin Cysteïn) angehört, das nach Schulz ungefähr die Hälfte seines Schwefels als Sulfid abgibt, so würden wir aus diesem ungefähr 0,11 % erhalten, in Summa also 0,33 %, was genügend mit dem gefundenen 0,347 % übereinstimmt.

Schliesslich muss auch noch das Caseïn in Betracht gezogen werden, das sich von allen untersuchten Proteïnen dadurch unterscheidet, dass nur $^1/_8$ seines Gesammtschwefels als Sulfid erhalten werden konnte.

Wenn der Complex, welcher diesen Schwefel enthält, all seinen Schwefel als Sulfid liefert, so kann das Moleculargewicht des Caseïns nicht geringer sein wie 30,000; wenn es jedoch nur einen Theil seines Schwefels als Sulfid abgibt, so zeigt es einen scharfen Gegensatz zu den anderen Proteïnen, die nur wenig locker gebundenen Schwefel enthalten, denn diese liefern fast genau die Hälfte ihres Gesammtschwefels als Sulfid, zum Beweise, dass aller Schwefel dieses schwefelhaltigen Complexes in Bleisulfid umgewandelt wurde. Von allen untersuchten Proteïnen liefert das Caseïn bei weitem die geringste Menge locker gebundenen Schwefels.

Verhältniss des Gesammtschwefels zum Proteïnmolecül.

Wie aus den Zahlen über den Gesammtschwefelgehalt hervorgeht, enthalten alle geprüften Proteïne, mit Ausnahme von Vicilin, Phaseolin und Conglutin, eine constante Menge Schwefel. Diese Proteïne, welche in Krystallen erhalten werden können und demnach ganz rein sind, zeigen eine solche Gleichmässigkeit im Schwefelgehalte, dass man nicht daran zweifeln kann, dass derselbe einen bestimmten Bestandtheil ihres Molecüls ausmacht. Berechnen wir nun die einfachsten empirischen Formeln für diese Proteïne, sowie für einige andere Proteïne thierischer Herkunft, und multipliciren wir die so erhaltenen Ziffern mit solch einer ganzen Zahl, dass man ein Moleculargewicht von nahezu 15,000 erhält, so bekommt man die Formeln von Tabelle V. Solche Formeln haben natürlich nur einen Annäherungswerth. Kohlenstoff und Stickstoff können mit genügender Genauigkeit bestimmt werden, aber ein kleiner Irrthum in der Schwefelbestimmung führt zu grossen Unterschieden in den Formeln. Ein Irrthum von 10% des Gesammtschwefels führt zu einem Irrthum von 65 Atomen Kohlenstoff und 20 Atomen Stickstoff.

Die Ziffern für den Gesammtschwefel zeigen, dass der Durchschnittsgehalt für jedes Proteïn innerhalb 0,04% von dem thatsächlich vorhandenen liegt. Bei Proteïnen mit mehr wie 0,4% Schwefel nimmt der wahrscheinliche Irrthum in den Formeln ab, so dass er für solche, welche 0,8% Schwefel enthalten, nur mehr 30 Atome Kohlenstoff und 10 Stickstoff und für ein Proteïn, das wie das Ovalbumin 1,6% Schwefel enthält, nur mehr 15 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Stickstoff beträgt. Ob die Proteïne thatsächlich ähnliche Moleculargewichte enthalten, muss einer künftigen Untersuchung vorbehalten bleiben, mittlerweile verdienen die in der Tabelle angegebenen Formeln Beachtung, da sie Beziehungen hervorkehren, die anderwärts nicht zu Tage treten.

Tabelle V.

Zusammensetzung und empirische Formeln einiger Proteïnkörper.

Zusammensetzung							Vegetabilische Proteïne	Formeln							Molecular-gewicht
C	H	N	S	Fe	P	O		C	H	N	S	Fe	P	O	
51,30	6,90	19,32	0,429	—	—	22,051	Amandin	638	1030	206	2	—	—	206	14930
52,64	6,95	17,25	0,426	—	—	22,734	Vignin	660	1040	185	2	—	—	214	15038
51,72	6,95	18,04	0,385	—	—	22,905	Legumin	718	1158	214	2	—	—	238	16642
55,23	7,26	16,13	0,600	—	—	20,78	Zeïn	736	1161	184	3	—	—	208	15993
52,12	6,93	17,53	0,710	—	—	22,71	Glycinin	780	1248	206	4	—	—	255	17700
54,29	6,80	17,21	0,847	—	—	20,53	Hordeïn	675	1014	181	4	—	—	194	14880
51,50	7,02	18,69	0,88	—	—	21,91	Edestin	624	1021	193	4	—	—	199	14523
55,03	6,67	16,26	0,84	—	—	21,20	Bynin	706	1026	180	4	—	—	204	15410
52,72	6,86	17,66	1,027	—	—	21,733	Gliadin	685	1068	196	5	—	—	211	15568
52,18	6,92	18,30	1,086	—	—	21,514	Excelsin	642	1018	192	5	—	—	198	14738
53,02	6,84	16,80	1,280	—	—	22,06	Leukosin	663	1026	180	6	—	—	207	15006

Zusammensetzung							Animalische Proteïne	Formeln							Molecular-gewicht
C	H	N	S	Fe	P	O		C	H	N	S	Fe	P	O	
54,98	7,20	16,89	0,42	—	—	20,51	Globin	700	1098	184	2	—	—	196	15274
52,68	6,83	16,91	1,10	—	—	22,48	Fibrin	645	1004	178	5	—	—	207	14708
52,71	7,01	15,85	1,11	—	—	23,32	Serumglobin (Pferd)	628	1002	160	5	—	—	209	14310
52,93	6,90	16,66	1,25	—	—	22,26	Fibrinogen	679	1062	183	6	—	—	207	15276
52,82	7,11	16,67	1,27	—	—	23,03	Myosin	660	1074	181	6	—	—	208	15048
52,75	7,10	15,51	1,616	—	—	23,024	Ovalbumin	696	1125	175	8	—	—	220	15703
52,19	7,18	15,77	1,73	—	—	23,13	Laktalbumin	644	1064	166	8	—	—	214	14792
52,99	7,01	15,93	1,930	—	—	22,14	Seralbumin (Pferd)	662	1051	171	9	—	—	207	14989
52,25	6,65	15,88	2,25	—	—	22,95	Seralbumin, menschlicher Schweiss	684	1045	178	11	—	—	225	15697
							Zusammengesetzte Proteïne								
54,64	7,09	17,38	0,39	0,335	—	20,165	Oxyhämoglobin (Pferd)	758	1181	207	2	1	—	210	16655
54,57	7,11	16,38	0,568	0,336	—	21,036	Oxyhämoglobin (Hund)	758	1185	195	3	1	—	219	16667
53,13	7,06	15,78	0,800	—	0,86	22,37	Caseïn	708	1130	180	4	—	4	224	15982
51,56	7,12	16,23	1,028	—	0,82	23,242	Ovovitellin	671	1112	182	5	—	4	227	15628

Ueber Indicatoren.

Von

F. Glaser.

In der Zeitschrift für anorganische Chemie **27**, 138 ist von Julius Wagner, Leipzig, eine Arbeit über »die Eintheilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren« erschienen, welche eine neue Systematik der Indicatoren behandelt und die in meiner Monographie gegebene Eintheilung, welche sich im wesentlichen auf die Empfindlichkeit der Indicatoren stützt, als »willkürlich« und »wenig rationell« bezeichnet. »Von einer glücklich gewählten Eintheilung — so schreibt Wagner — lassen sich verschiedene Vortheile erwarten. Einmal die bessere Uebersicht über die Wirkungsweise und die Verwendbarkeit des Indicators, dann aber die Möglichkeit, für die Praxis neue Indicatoren nach Analogie der bereits vorhandenen systematisch aufzusuchen und neu herzustellen. Sollen diese Vortheile erreicht werden, so muss in erster Linie der chemische Charakter des Indicators als Eintheilungsgrund genommen werden, aus diesen Eigenschaften ergibt sich die praktische Brauchbarkeit ohne weiteres.«

Auf Grund dieser Erwägungen gibt Wagner eine Eintheilung der Indicatoren, die sich nach seiner Ansicht auf deren chemischen Charakter begründet und die Art der Ionenbildung als Unterscheidungsmerkmal annimmt.

Ich gebe gerne zu, dass eine Eintheilung der Indicatoren auf Grund ihrer chemischen Constitution unbedingt jeder anderen Eintheilung vorzuziehen ist, wenn durch diese gerade das für den Indicator Charakteristische zum Ausdruck kommt, und wenn sie damit die erforderliche »Uebersicht über die Wirkungsweise und die Verwendbarkeit« gewährt. Nun ist aber eine Zusammenfassung der Indicatoren auf Grund ihrer chemischen Constitution deshalb gewagt oder geradezu unmöglich, weil die Constitution einer ganzen Anzahl von Indicatoren noch nicht mit Sicherheit festgestellt, beziehungsweise überhaupt noch nicht bekannt ist. Diese Ursache, sowie die Erfahrung, dass chemisch wesentlich verschiedenartig constituirte Farbstoffe als Indicatoren an und für sich ganz gleichmässig brauchbar erscheinen, haben mich veranlasst, die Empfindlichkeit der Indicatoren, die ja ein Maassstab für ihre Anwendungsfähigkeit ist, meiner Eintheilung zu Grunde zu legen. Ich habe, analog bereits früher von anderer Seite gegebenen Unterscheidungen, die alkaliempfindlichen

Indicatoren von den säureempfindlichen getrennt und zwischen diese beiden Gruppen noch die Gruppe der halbempfindlichen eingeschoben, die auf Säuren und Basen annähernd gleichmässig scharf reagiren, aber weder gegen diese noch gegen jene denjenigen Grad der Empfindlichkeit aufweisen, wie die Indicatoren der beiden zuerst erwähnten Gruppen. Streng wissenschaftlich ist ja die Eintheilung nicht, aber sie ist aus der Praxis gegeben, speciell für den in der Praxis stehenden Chemiker und wird denselben in Kürze darüber orientiren können, ob ein Indicator im Einzelfalle brauchbar ist oder nicht; denn gerade darauf wird es in den meisten Fällen ankommen.

Wagner hat nun folgende Systematik vorgeschlagen:

A. Indicatoren, mit einwerthigem, charakteristischem Ion.
   1. Mit einwerthigem, charakteristischem Anion.
   2. Mit einwerthigem, charakteristischem Kation.

B. Indicatoren mit mehrwerthigem Ion.
   1. Mit positivem und negativem Ion (amphotere Elektrolyte).
   2. Mit ein- und zweiwerthigem Anion oder Kation.

Zu A 1 zählen: Jodeosin, Cochenille, Fluoresceïn, Alizarin, Orseille, p-Nitrophenol, Rosolsäure, Tropaeolin 000, Curcuma, Curcumin W., Flavescin, Lackmoïd, Lackmus, Phenolphtaleïn, Poirrier's Blau.

Unter A_2 fallen: Methylviolett und Dimethylamidoazobenzol.

Unter B_1 fallen: Tropaeolin 00, Congoroth, Benzopurpurin, Methylorange und Aethylorange.

Unter B_2 fallen: Alizarinsulfosäure, Galleïn, eventuell noch Curcuma, Hämatoxylin und Phenacetolin.

Ob diese Eintheilung nach Ionenbildung im einzelnen gerechtfertigt und richtig ist, kann man wohl schwer entscheiden, so lange man über die chemische Constitution vieler Indicatoren (Lackmus, Orseille, Curcuma, Flavescin, Poirrier's Blau, Hämatoxylin und Anderer) nichts weiss. Wenn dies also schon von theoretischer Seite bedenklich erscheint, so hat man damit für die analytische Praxis noch weniger Anhaltspunkte. Ich glaube nicht, dass ein Chemiker sich leicht in einer Eintheilung zurecht finden kann, in welcher Jodeosin, Cochenille, Rosolsäure, Tropaeolin 000, Phenolphtaleïn coordinirt sind, also Indicatoren, welche als solche ganz verschiedenartige Anwendungsfähigkeit zeigen. In der Gruppe A_2 findet sich Dimethylamidoazobenzol, während die für Titrirungen

mit diesen ganz gleichmässig brauchbaren Indicatoren Methyl- und Aethylorange einer anderen Reihe angehören.

Die Unterscheidung in Indicatoren mit ein- und zweiwerthigem Anion oder Kation (Gruppe B_2) ist wissenschaftlich zweifellos sehr interessant. Es findet zum Beispiel die Thatsache, dass Alizarinsulfosäure aus der sauren gelb gefärbten Lösung auf Zusatz von Alkali zuerst in roth, dann in violett übergeht, durch die Annahme stufenweiser Ionisirung eine sehr anschauliche Erklärung. Aber für die Praxis ist damit ebenfalls nichts gegeben. Selbst beim Neutralisiren einer starken Säure mit einer starken Base ist der Farbenumschlag bei Alizarinsulfosäure von gelb nach roth und blau so allmählich, dass von einer scharfen Unterscheidung der einzelnen Jonisirungsstufen keine Rede sein kann. Auch bei den anderen Gliedern der Gruppe B_2 (Galleïn, Hämatoxylin und Phenacetolin) ist der Uebergang zu den einzelnen Zwischenfarben so unsicher, dass die Behauptung Wagner's, man könne »unter Umständen die Bestimmung verschiedener Kationen, beziehungsweise Anionen, mit Hülfe desselben Indicators« ausführen, nicht gerechtfertigt erscheint.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen bleibt mir noch speciell die Besprechung der Gruppe B_1, als deren Hauptvertreter Congoroth und Methylorange hervorzuheben sind. Diese Indicatoren werden dadurch charakterisirt, dass sie sowohl positive, wie negative Ionen zu bilden vermögen, und sind deshalb als »amphotere Elektrolyte« bezeichnet. Wagner unterscheidet in praktischer Beziehung die Hauptgruppen A und B durch das Fehlen, beziehungsweise Auftreten, einer »Zwischenfarbe«. Es wird hier principiell zwischen »Uebergangsfarbe« und »Zwischenfarbe« unterschieden; erstere zeigt sich bei unscharfem Farbenumschlag in Folge geringer Empfindlichkeit, für letztere wird speciell bei der Gruppe B_1 angenommen, dass der Indicator, der sowohl basische wie saure Eigenschaften zeigt, in einem gewissen Neutralitätsstadium der zu titrirenden Flüssigkeit selbst als Neutralkörper, dem die »Zwischenfarbe« zukommt, fungirt.

Wenn man berücksichtigt, dass die Glieder der Gruppe B_1 Salze von Sulfosäuren sind und durch die Gegenwart von Amidogruppen eine gewisse Basicität zeigen, so wird eine derartige Auffassung sehr nahe gelegt. Wagner stützt denn auch seine Charakterisirung dieser »amphoteren«

Indicatoren auf eine Beobachtung von St. Schimansky[1]) nach welcher Congoroth auf Zusatz von Mineralsäuren zwei Aequivalente der letzteren addiren soll. Ich habe selbst früher die Ansicht ausgesprochen, dass die grosse Empfindlichkeit von Congoroth und Methylorange gegen Alkali sich nicht durch die Gegenwart der Sulfogruppen erklären lasse, sondern durch die Bildung einer additionellen Verbindung der Stickstoffgruppe mit der Mineralsäure, welche aber sehr unbeständig sei und schon durch den geringsten Ueberschuss an Alkali die Mineralsäure wieder abspalten soll. Ich wurde zu dieser Ansicht geführt, einerseits durch die grosse Aehnlichkeit des Methylorange mit der freien Base dieses Farbstoffs, dem Dimethylamidoazobenzol, welche keine Sulfogruppe enthält, andererseits durch die von Schimansky erwähnte Beobachtung. Der genannte Autor gibt an, dass der blaue Farbstoff des Congoroths nicht die freie Sulfosäure ist, sondern eine additionelle, sehr leicht zerlegbare Säureverbindung, aus der schon durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure abgespalten wird. Die freie Farbstoffsäure soll rothbraun und in Wasser löslich sein. Sammelt man den blauen Farbstoff auf dem Filter und wäscht anhaltend mit destillirtem Wasser aus, so färbt sich nach einiger Zeit das Filtrat schwach rosa, während der Niederschlag allmählich von tief blau in braunroth übergeht. Von nun an löst sich derselbe bei weiterem Auswaschen mit rothbrauner Farbe auf. Die Bildung des mineralsauren Salzes der Amidosäure will Schimansky analytisch nachgewiesen haben.

Dieser Uebergang des blauen Farbstoffs in den rothen bleibt aber vollständig aus, wenn man die blaue Sulfosäure des Congoroths in Platingefässen mit Wasser auswascht. Man kann so wochenlang die blaue Säure mit häufig neu ersetztem Wasser behandeln, ohne dass eine Spur von Rothfärbung bemerkbar wird. Gibt man aber etwas von dieser ausgewaschenen Säure in ein Reagensglas, so geht sie in kurzer Zeit unter Rothfärbung in Lösung. Obige Angaben sind daher nur so zu erklären, dass das Glas des Trichters, in welchem der blaue Farbstoff ausgewaschen wurde, Alkali abgegeben hat, und so das rothgefärbte Alkalisalz der Sulfosäure bildete.

Thatsächlich muss die Angabe von Schimansky auf einem Irrthum beruhen. Die blaue Farbstoffsäure des Congoroths, welche auf

[1]) Mitth. d. k. k. Technol. Gew. Mus. Wien 1900, 39 und Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 594.

Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des rothen Farbstoffs ausfällt, enthält überhaupt kein Chlor, kann also auch die Salzsäure, additionell gebunden an die Amidogruppen, nicht enthalten. Es ist hierzu zu bemerken, dass der Niederschlag von blauem Farbstoff sich gut filtriren lässt, so lange die Mutterlauge noch freie Mineralsäure enthält. In dem Maasse, in welchem diese aber ausgewaschen wird, wird der Niederschlag undurchlässiger, so dass, zumal bei grösseren Mengen des blauen Farbstoffes, ein vollständiges Auswaschen der Mineralsäure ausserordentlich erschwert wird. Man spült daher den Niederschlag am besten von dem Filter in ein Becherglas zurück und digerirt ihn in der Wärme mit einer concentrirten Lösung von Ammonsulfat oder Natriumsulfat. Hierdurch wird der Farbstoff besser filtrirbar und kann leichter ausgewaschen werden.

Die freie Säure des Methylorange, das Helianthin, welches sich in violetten Krystallen ausscheidet, wenn man die Lösung des Farbstoffes mit Mineralsäuren im Ueberschuss versetzt, enthält eben so wenig die Mineralsäure additionell gebunden, wie die blaue Farbstoffsäure des Congoroths.

Gibt man zu einer Lösung von Methylorange Salzsäure und wascht das auskrystallisirte Helianthin so lange mit Wasser, bis das letztere keine Chlorreaction mehr zeigt, so lässt sich in der Krystallmasse kein Chlor nachweisen. Dass auch die roth gefärbte Mutterlauge des Helianthins keine Verbindung des Farbstoffs mit der Mineralsäure enthält, beweisen die Versuche von Winkelblech[1]), nach welchen die Leitfähigkeit von Salzsäure durch Methylorange nur wenig verändert wird. Für Congoroth kommt die Frage nach einer etwaigen Beeinflussung der Leitfähigkeit von Mineralsäuren nicht in Betracht, da der Farbstoff in freien Säuren unlöslich ist.

Nach diesen Erörterungen wird also obige Annahme hinfällig, dass die Eigenschaften von Congoroth und Methylorange als Indicatoren auf die Fähigkeit zurückzuführen sind, Mineralsäuren additionell zu binden, beziehungsweise wieder abzuspalten.

Die freie Base des Methylorange, das Dimethylamidoazobenzol, verbindet sich vermöge ihrer grösseren Basicität mit Mineralsäuren zu Salzen, welche aber sehr unbeständig und nur in Gegenwart von viel H-Jonen existenzfähig sind. Wird das violette salzsaure Salz der Base

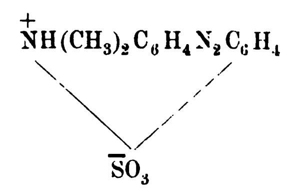
[1]) Zeischrift f. physiol. Chemie **36**, 569.


UNIVERSITY OF CALIFORNIA

mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt es ohne weiteres in HCl und die gelb gefärbte, freie Base.

Methylorange zeigt in dieser Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit mit Dimethylamidoazobenzol. Versetzt man die violetten Krystalle des Helianthins mit Wasser, so färbt sich dasselbe nach kurzer Zeit gelb [1]. Die Erscheinung ist allerdings nicht so charakteristisch wie bei den Salzen der freien Base, immerhin ist sie sehr auffällig und deutlich. Beide Indicatoren nehmen also durch den Einfluss des Wassers diejenige Farbe an, welche sie sonst auf Zusatz von Alkali zeigen. Diese Thatsache, sowie die Aehnlichkeit, welche Methylorange überhaupt mit der freien Base zeigt, führt zu der Annahme, dass nicht die Sulfogruppe allein, sondern auch die Stickstoffgruppe trotz ihrer Unfähigkeit, Mineralsäuren zu addiren, für diesen Farbstoff als Indicator maassgebend ist.

In diesem Sinne hat sich schon Küster [2] ausgesprochen, indem er für Methylorange in sauren Lösungen das rothgefärbte Zwitterion $\overset{+}{N}H(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4\overline{S}O_3$ angenommen hat. Wenn man berücksichtigt, dass der Stickstoff mit der Sulfogruppe häufig in intramoleculare Bindung tritt, wird man der Formel des Zwitterions auch die Gestalt



geben können. In Gegenwart von OH-Jonen geht dieses rothe Ion in das gelb gefärbte Anion $N(CH_3)_2C_6H_4N_2C_6H_4\overline{S}O_3$ über.

Eine »Zwischenfarbe« welche dem Neutralkörper zukommen soll, und welche Wagner als charakteristisch für die amphoteren Indicatoren bezeichnet, ist nach dieser Auffassung für Methylorange ausgeschlossen. Der Neutralkörper ist hier gewissermaassen das Küstersche Zwitterion, dem eine rothe Farbe zukommt. Die Farbe zwischen gelb und roth ist im eigentlichen Sinne nur eine »Uebergangsfarbe«, bedingt durch die Unempfindlichkeit des Indicators.

[1] Der Versuch wurde in einer Platinschale ausgeführt, um die Wirkung des vom Glase etwa abgegebenen Alkalis auszuschliessen.

[2] Zeitschrift f. anorg. Chemie **18**, 136. Lunge und Marmier, Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 3.

Diese für Methylorange angestellten Betrachtungen sind ohne Zweifel auch für Aethylorange und Helianthin giltig, wahrscheinlich auch für Tropaeolin, das ja eine ähnliche Constitution besitzt. Ob sich das oben erwähnte auch auf Congoroth übertragen lässt, kann bei der geringen Löslichkeit der blauen Farbstoffsäure nicht ohne weiteres entschieden werden, wenn auch immerhin die Annahme einer intramolecularen Bindung zwischen den Sulfogruppen und den Amidogruppen nahe gelegt wird.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber Gas- und Flüssigkeitsmessungen berichtet H. Rabe[1]). Der Verfasser führt aus, dass die gewöhnlichen Messvorrichtungen bei strömenden Gasen oder Flüssigkeiten in Folge chemischer Angriffe häufig versagen, und dass man bei Gasleitungen zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Stromes auch die Druckdifferenzen in der Leitung gemessen habe. Die Druckdifferenz in den verschiedenen Theilen der Leitung, die Ursache des Strömens, ist aber sehr klein und deshalb nicht bequem und auch nicht genau messbar. Rabe hat die Druckdifferenz nun durch Drosselung mittelst Schiebers erhöht und mit Manometern, die für Gase anders wie für Flüssigkeiten construirt sein müssen, gemessen.

Fig. 2.

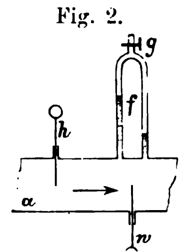


Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung für Flüssigkeiten. Fig. 3 eine solche für Gase. Die am Manometer abgelesenen Differenzen der Flüssigkeitssäulen entsprechen den durch Drosselung erzielten Druckdifferenzen und somit auch einer bestimmten Geschwindigkeit der Gase, beziehungsweise Flüssigkeiten.

Das Verfahren kann auch zur Theilung von Gasströmen benutzt werden, Geschwindigkeitsmesser für

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 236.

Laboratorien sind von der Firma Peters & Rost auf Veranlassung des Verfassers hergestellt worden.

Neuerdings beschreibt Rabe[1]) ein Vergleichsmanometer, welches speciell zur Messung von Gasdruckdifferenzen construirt ist. Dasselbe besteht aus zwei mit Alkohol gefüllten einschenkligen Manometerröhren, welche unmittelbar neben einander vor derselben (verschiebbaren) Scala angebracht sind.

Fig. 3.

Aus den abgelesenen Druckdifferenzen lassen sich nun unmittelbar Schlüsse auf die Geschwindigkeit von Gasströmen ziehen. Misst man den Druck eines Gasstroms vor und nach seinem Durchgang durch einen Raum, in dem eine theilweise Absorption stattfindet, so kann man, unter Berücksichtigung der specifischen Gewichte der Gase, aus der Druckdifferenz schliessen, wie viel Procente des Gases absorbirt wurden.

Ueber die Einführung einheitlicher Titersubstanzen referirte Julius Wagner[2]) auf der 73. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg. Anschliessend an den bereits im Jahre 1898 hervorgetretenen Wunsch nach Schaffung einheitlicher Titersubstanzen wünscht der Verfasser bei der nächsten Naturforscher-Versammlung eine weitere Berücksichtigung des Gegenstandes und führt dann aus, dass man nicht allein auf Verwitterung und Verhalten der Substanzen beim Aufbewahren zu achten habe, sondern auch auf den Reactionsverlauf, der in vielen Fällen durch Nebenreactionen gestört wird. So zum Beispiel fand der Verfasser, dass Chromate mit angesäuerter Jodkaliumlösung nicht die entsprechende Menge Jod, sondern bis ein Procent zu viel ergaben. Der Verfasser erkannte die Nebenreaction als einen durch Chromsäure veranlassten katalytischen Vorgang zwischen Luftsauerstoff und Jodwasserstoff.

Wagner kommt ferner auf die Stellung der Permanganatlösungen zu sprechen und sagt, dass auch er gleich Treadwell die Beobachtung gemacht habe, dass der von R. Fresenius vorgeschlagene Blumendraht mehr Permanganat verbraucht, wie elektrolytisches Eisen. Der Mehrverbrauch beträgt bis $1\frac{1}{2}$ % und wird von dem Verfasser darauf

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 950.
2) Chemiker-Zeitung 25, 900.

zurückgeführt, dass Eisencarbid, das im Eisen stets vorhanden, ebenfalls Permanganat verbraucht.[1])

Der Verfasser bemerkt im Weiteren, dass die Prüfung einer Titersubstanz stets unter den für den Gebrauch geltenden Umständen, also maassanalytisch, erfolgen muss und dass, um zum Beispiel festzustellen, ob ein Stoff zur Titerstellung geeignet ist, ein Vergleich mit einem ähnlich wirkenden Stoff anzustellen ist. Als Substanzen, die sich zum Vergleiche besonders eignen, empfiehlt Wagner Kaliumtetroxalat und Kaliumbijodat, ersteres lässt sich alkalimetrisch und oxydimetrisch, letzteres alkalimetrisch und jodometrisch bestimmen. Als Titersubstanzen, die in einer solchen Reinheit herstellbar sind, dass sie nur 0,1 bis 0,2 % fremde Substanz enthalten, werden empfohlen:

Natriumcarbonat für acidimetrische Zwecke,
Kaliumtetroxalat, Kaliumbijodat } für alkalimetrische Zwecke,
Kaliumtetroxalat, Natriumoxalat } « oxydimetrische «
Kaliumbromat, Kaliumbijodat } « jodometrische «
Kaliumchlorid, Natriumchlorid } « Analyse mit Silberlösung.

Für käufliche Titersubstanzen empfiehlt Wagner Angabe der Fehlergrenze nebst Anführung der Prüfung auf diese, Verwendung des Mohr'schen Liters und der Temperatur 15° C. bei der Bereitung und Annahme der Atomgewichte mit der Basis O = 16,00.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$, $^1/_5$ u. s. w. normaler Salzsäure oder Salpetersäure geht R. K. Meade[2]) vom Kupfervitriol aus, indem er das Kupfer elektrolytisch niederschlägt[3]) und die Schwefelsäure nach-

[1]) Ich möchte hierzu bemerken, dass beim Lösen von Blumendraht in Schwefelsäure der chemisch gebundene Kohlenstoff doch wohl als Acetylen weggeht, respective durch Kochen und durch die grossen Mengen Wasserstoff quantitativ verdrängt wird, andererseits ist es auch gar nicht ausgeschlossen, dass elektrolytisches Eisen kleine Mengen Sauerstoff enthält. Ist dieses der Fall, so ist der Verbrauch an Permanganat natürlich zu gering. Gibt man sich bezüglich dieses Punktes keine Rechenschaft, so kann man leicht zu ganz falschen Schlüssen gelangen. W. Schranz.

[2]) The Journal of the American chemical Society **23**, 343.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 190 und **33**, 455.

her durch eine genau berechnete Menge Baryumchlorid, respective Baryumnitrat, fällt. Die Fällung wird in einem graduirten Messkolben vorgenommen und dem Volumen, welches das Baryumsulfat einnimmt, Rechnung getragen.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ normaler Salzsäure werden in einem Becherglase von ein Liter Inhalt 12,487 *g* reines krystallisirtes Kupfersulfat in 500 *cc* Wasser gelöst. In die Lösung stellt man einen mit einem Längsspalt versehenen dünnen Kupfercylinder und einen Platinstab. Dieser wird mit dem positiven, jener mit dem negativen Pol eines elektrischen Stromkreises verbunden. Die Stromstärke soll 1 bis $1^1/_2$ Ampère betragen, die Dauer der elektrischen Zersetzung 6 bis 8 Stunden.

Nach der Elektrolyse wird die Lösung in den Literkolben gebracht, gefällt und auf 1002,6 *cc* gebracht. Nach gutem Durchschütteln lässt man absitzen und hebert die klare Lösung ab.

Ueber Thermometer aus Quarz mit Zinnfüllung berichtet A. Dufour[1]). Solche Thermometer können für Temperaturmessungen von 240 bis 580° C. Verwendung finden; die Zinnfüllung zeigt brillanten Metallglanz und einen scharfen Meniscus, so dass die Ablesungen ebenso leicht wie beim Quecksilber gemacht werden können. Der Verfasser hofft, da Quarz erst bei 1000 bis 1200° anfängt, weich zu werden, Thermometer bis zu 900° herstellen zu können. Auch Quarzthermometer mit Quecksilberfüllung hat Dufour hergestellt, und zwar in der Erwartung, dass solche Instrumente keine Nullpunktsänderungen aufweisen werden; der Beweis ist noch nicht erbracht. Ferner sind Versuche im Gange, Quarzröhren zu spectroskopischen Versuchen herzustellen, die vor den sonst üblichen Glasröhren den Vorzug besitzen dürften, dass eine Verflüchtigung des Röhrenmaterials vermieden, mithin ein reines Spectrum der Substanz zu erhalten sein wird.

Eine Verbesserung des Engler'schen Viscosimeters beschreibt A. Ragosine[2]). Bekanntlich besitzt der Engler'sche Apparat den Uebelstand, dass bei Viscositätsbestimmungen bei der Temperatur von 50° diese nur schwer constant zu halten ist und häufig auf 48°, ja sogar noch darunter fällt. Diesen Uebelstand beseitigt der Verfasser dadurch, dass er erstens den Wasserbehälter aussen mit den Enden einer seitlich angesetzten, durch einen kleinen Spiritusbrenner zu erhitzenden kupfernen Heizschlange verlöthet hat, und dass er zweitens

---

[1]) Comptes rendus **130**, 775.
[2]) Chemiker-Zeitung **25**, 628.

den Deckel des Oelbehälters, um Abkühlung zu vermeiden, mit einem schlechten Wärmeleiter bekleidet.

Die Heizschlange bewirkt eine Circulation des Wassers in dem Mantelgefäss in der Art, wie dies bei Wasserheizungsanlagen geschieht. An der Heizschlange ist ein mit Hahn verschliessbares Ablaufrohr angebracht, dasselbe dient dazu, zu heisses Wasser abzulassen, so dass man das Wasser in dem Mantelgefäss durch kälteres auf die richtige Temperatur bringen kann.

Der die Ausflussöffnung des Oeles verschliessende Stift wird während der Bestimmung durch einen kleinen, quer hindurchgesteckten Draht so gehalten, dass das Oel auslaufen kann. Um nun aber doch sicher zu sein, dass ein genügender Eintritt von Luft in das Oelgefäss stattfindet, ist in dem Deckel noch eine besondere kleine Oeffnung angebracht. Die Anfertigung des Apparates ist der Firma Dr. Rob. Muencke in Berlin übertragen.

Ein Viscosimeter nach Chercheffsky beschreibt F. Jean[1]). Dasselbe besteht aus einem kupfernen Wasserbad, welches einen ebenfalls kupfernen Oelbehälter umschliesst, dessen Inhalt mittelst einer Bürette und eines Ueberlaufrohrs auf einer constanten Höhe gehalten werden kann, so dass das Oel unter einem gleich bleibenden Druck ausfliessen muss. Will man nach der einfacheren Art verfahren, bei der sich das Oel-Gefäss allmählich entleert, so hat man nur eine gemessene Menge Oel einzufüllen, die man in üblicher Weise bei constanter Temperatur ausfliessen lässt. Durch Verwendung eines Auslaufrohres von bestimmter Länge lassen sich die Resultate mit denjenigen vergleichen, welche mit anderen Apparaten erhalten werden.

Zum Vergleich mit einem Apparat von Barbey soll das Auslaufrohr 3 *mm* lang und 1 *mm* weit sein, zum Vergleich mit Engler's Viscosimeter sind die Maasse zu 5 und 3 *mm* festgelegt.

Ein Viscosimeter nach Lamansky-Nobel, das im Nobel-schen Laboratorium zu Baku Verwendung findet, beschreibt L. Singer[2]). Das 285 *mm* hohe und 115 *mm* weite Wasserbad des Apparates ist mit einem ringförmigen, mehrfach durchbohrten Rührer und einer Heiz-

---

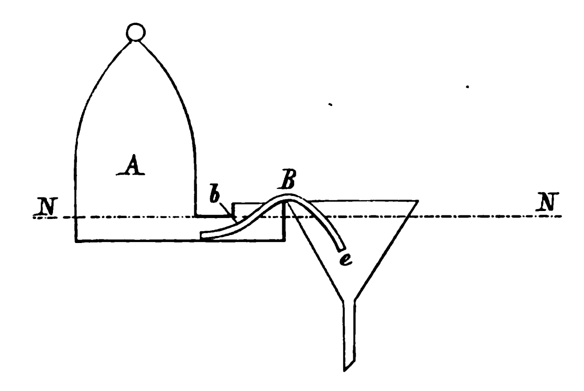
[1]) Rev. Chim. Industr. **9** [104], 220; durch Journ. of the soc. of chem. industry **17**, 872.

[2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **4** [18], 243; durch Journ. of the soc. of chem. industry **17**, 137.

schlange versehen. Der Oelbehälter hat eine trichterförmige Gestalt, ist 300 *mm* hoch und unten mit einem Schraubenstück versehen. Letzteres enthält die durch ein Metallventil verschlossene Ausflussspitze. Der Deckel des Oelbehälters schliesst luftdicht und ist durch ein 5 *mm* weites Kupferrohr durchbrochen, dessen unteres Ende im Innern des Behälters bis zu einer Entfernung von 200 *mm* von der Auslaufspitze reicht. Durch diese Mariotte'sche Röhre wird erreicht, dass das Oel während der ganzen Auslaufszeit unter dem constanten Druck von 200 *mm* steht. Der Oelbehälter ist ferner mit einem Thermometer versehen. Man beobachtet die Auslaufszeit, die 100 *cc* Oel gebrauchen, und vergleicht sie mit derjenigen von Wasser; beide Flüssigkeiten müssen 50° C. haben.

Einen automatisch wirkenden Filtrirapparat empfiehlt Jos. Winklhöfer[1]). Die Vorrichtung ist in Fig. 4 dargestellt. In die Oeffnung B des offenen Schenkels des die zu filtrirende Flüssigkeit enthaltenden Gefässes A legt man einen kleinen, stumpfwinkelig gebogenen Heber b. Durch Neigen der Flasche AB wird der Heber, welcher aussen in einen Trichter mündet, gefüllt. Der Trichter füllt sich bis zum Niveau NN, in die Flasche A dringt in dem Maasse, als Flüssigkeit ausfliesst, Luft von aussen ein.

Fig 4.

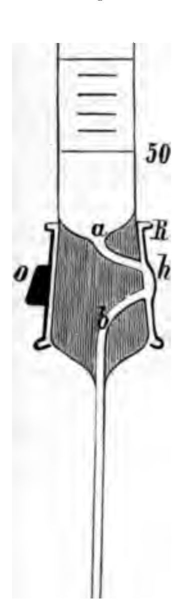


Neue Büretten sind in letzter Zeit mehrere vorgeschlagen worden. C. Sander[2]) beschreibt zum Beispiel die in Fig. 5 abgebildete Vorrichtung.

[1]) Chemiker-Zeitung **25**, 628.
[2]) Chemiker-Zeitung **21**, 739.

Der untere Theil der Bürette besteht aus einem Conus, welcher die beiden von einander unabhängigen Canäle a und b besitzt. Ueber den Conus ist der mit Handhabe o (ein kleines Glasstück) versehene Ring R aufgeschliffen, der bei h etwas ausgebaucht ist und so gedreht werden kann, dass h mit a und b coïncidirt und Flüssigkeit aus der Bürette austritt.

Fig. 5.



Eine neue Bürettenconstruction beschreibt auch C. Desaga[1]). Auch hier sind Hahnkern und Bürettenrohr aus einem Stück gearbeitet, darüber wird ein Hahnring geschoben, der dem Kern entsprechend conisch (nach unten weiter) gearbeitet und mit einer seitlich angesetzten, nach unten gebogenen Ausflussspitze versehen ist. An der Biegung des Auslaufröhrchens befindet sich ein kleiner, als Griff dienender Glasansatz.

Den beiden vorhergehenden Constructionen im Princip ähnlich ist ferner eine Vorrichtung von E. Thiele[2]). Dieselbe stimmt in noch höherem Maasse als die beiden eben besprochenen mit der früher von Wallensteiner angegebenen[3]) überein. Während dort das untere Ende der Bürette die als Hahnkern wirkende Bürettenspitze in einem ringförmigen Schliff umschliesst, wirkt bei Thiele das untere Bürettenende als Hahnkern, der in eine die Auslaufspitze bildenden Hülse eingeschliffen ist. Die Bohrungen der Hahnkerne sind winkelig, so dass durch Drehen des Bürettenrohrs (oder der Auslaufspitze) um die Längsachse Coïncidenz zweier Oeffnungen hergestellt oder aufgehoben werden kann.

Ausser diesen Modificationen der Auslaufbüretten mit Glashahn sind auch neuerdings wieder Ausgussbüretten vorgeschlagen worden. So hat J. Nentwig[4]) eine solche mit Tropfenverschluss angegeben. Es ist dies ein cylindrisches, in einen Holzfuss eingesetztes, graduirtes Rohr mit am oberen Theile befindlichem conischem Ansatz, in den ein mit Ausflussspitze versehener Stopfen eingeschliffen ist. Bei Oeffnung des-

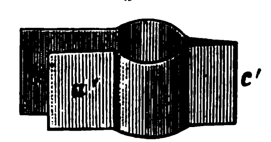
1) Chemiker-Zeitung **21**, 1041.
2) Pharm. Centralhalle **41**, 800.
3) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 547.
4) Nach einges. Prospect durch Chem. Centralblatt **69**, 1257.

selben und Neigung der Bürette kann man die Flüssigkeit austropfen lassen. Die Vorrichtung dürfte wohl den Nachtheil besitzen, dass Flüssigkeit, welche nach dem Gebrauch am Stopfen haftet, nicht mehr quantitativ in den graduirten Theil zurückfliesst.

Eine Standbürette empfiehlt D. Sidersky[1]). Diese Bürette stellt gleichfalls ein mit Fuss versehenes graduirtes Rohr dar, welches über dem Nullpunkt nach links gerichtet ein kleines seitliches Ausgussrohr besitzt und oben etwas nach rechts dann aufwärts gebogen ist und in eine trichterförmige Erweiterung ausläuft. Diese Form stimmt also vollständig mit der vor etwa 20 Jahren von Casamajor[2]) beschriebenen überein.

Als Ersatz für Bürettenschwimmer benutzt G. Kottmeyer[3]) federnde Messingbleche von 3 *mm* Dicke. Um dieselben herzustellen, wird das Blech über einen passenden Dorn gedrückt, um der Vorrichtung die aus Fig. 6 ersichtliche Form zu geben. Durch Behandlung mit Silber- oder Platinlösung (Ueberpinseln) gibt man dem Blech einen matten Ueberzug, durch den der störende Glanz beseitigt wird.

Fig. 6.



Zur bequemen Darstellung grösserer Mengen Schwefelwasserstoffwasser empfiehlt Cl. Winkler[4]) folgende Vorrichtung, die an dem von dem gleichen Verfasser früher beschriebenen[5]) und neuerdings wieder warm empfohlenen Entwickelungsapparat angebracht werden kann.

Das aus dem Entwickler kommende Gas passirt zunächst eine bleierne Waschflasche und geht dann, ehe es zu den Entnahmehähnen gelangt, durch einen flachen Bleikasten, der auf einem von eisernen Trägern gestützten Brett horizontal aufgestellt ist. Dieser Kasten ist bis zur halben Höhe, also mit einer flachen Schicht, mit Wasser gefüllt, welches somit immer mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung ist und sich

1) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 400; durch Chem. Centralblatt **70**, 242.
2) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 185.
3) Ph. Post **29**, 2; durch Chem. Centralblatt **67**, I, 466.
4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **88**, 1040.
5) Diese Zeitschrift **21**, 386.



mit demselben sättigt. Durch ein am Boden befindliches, mit einem Kautschukschlauch und Glasstabverschluss versehenes Röhrchen kann man nach Bedarf stets starkes Schwefelwasserstoffwasser entnehmen. Man muss nur Sorge tragen, dass immer eine gleiche Menge destillirten Wassers nachgegossen wird. Hierzu dient ein auf dem Bleikasten angebrachter Trichter.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber die Occlusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat, die Löslichkeit von Calciumoxalat und über die Trennung von Calcium und Magnesium. Es ist bekannt, dass bei der Fällung von Calciumoxalat nach der üblichen Methode auch Magnesiumoxalat mit niedergerissen wird.

Die Aufklärung dieser Erscheinung, die sehr allgemein bei Fällungen beobachtet und als »Begleitfällung« oder Occlusion bezeichnet wird, ist für die analytische Chemie nicht ohne Bedeutung, weil dadurch vielleicht eine vortheilhaftere Methode zur Trennung des Calciums und Magnesiums gewonnen wird.

Th. W. Richards[1]) hat es in einer Mittheilung als wahrscheinlich hingestellt, dass die Occlusion auf der Vertheilung eines nicht dissociirten Körpers zwischen der Lösung und der sich bildenden festen Substanz beruhe, und dass die occludirte Menge eines Körpers direct proportional der Concentration seines nicht dissociirten Antheils in der Lösung sei. Da das Magnesium zusammen mit dem Calcium in Form des Oxalates ausfällt, müsste die Menge des occludirten Körpers bestimmt werden durch die Concentration des in der Lösung vorhandenen nicht dissociirten Magnesiumoxalates.

Th. W. Richards, Ch. F. Mc. Caffrey und H. Bisbee[2]) suchten nun, geleitet durch Erwägungen, welche sich auf Grund der Ionentheorie ergeben, diejenigen Versuchsbedingungen festzustellen, durch welche die Menge des nicht dissociirten Magnesiumoxalats in der Lösung vermindert wird.

---

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie 28, 383.
[2]) Zeitschrift für anorganische Chemie 28, 71.

In dieser Beziehung hat sich zunächst die Fällung bei Gegenwart von Salzsäure als wirksam erwiesen, doch kann hierbei natürlich keine vollständige Fällung des Calciums erreicht werden. Ferner wird die Abscheidung des Magnesiumoxalats durch einen Zusatz von Chlorammonium vermindert, zum Theil wohl dadurch, dass Ammonsalze mit Magnesiumsalzen complexe Verbindungen bilden. Andererseits wird jedoch auch die Löslichkeit des Calciumoxalats in geringem Maasse durch das Ammonsalz gesteigert und erst durch einen grösseren Zusatz von Ammoniumoxalat wieder herabgesetzt. Der vermehrte Zusatz von Ammoniumoxalat wird, auch bei Gegenwart von Chlorammonium, eine etwas stärkere Abscheidung von Magnesiumoxalat veranlassen; im Wesentlichen kommt jedoch das im Augenblick der Fällung vorhandene Oxalat in Betracht und weniger die Menge, welche später mit dem Niederschlage in Berührung ist. Es erscheint daher zweckmässig, die Oxalsäure nach und nach hinzuzufügen, mindestens in zwei Portionen, von welchen die erste hinreicht, um die Hauptmenge des Calciums in Oxalat zu verwandeln, während durch die zweite die Löslichkeit der letzten Spuren desselben verringert wird.

Wie schon frühere Autoren festgestellt haben, nimmt die Menge des occludirten Magnesiumoxalats mit der Verdünnung der ursprünglichen Lösung ab, was von den Verfassern bestätigt wird.

Zur vollständigen Abscheidung des Calciumoxalats ist, sogar bei Gegenwart von viel Ammoniumoxalat, eine Zeitdauer von mehreren Stunden erforderlich. Nach der vollständigen Ausfällung des Calciums wird durch den Niederschlag Magnesiumoxalat absorbirt, und zwar eine ziemlich constante, wenn auch nicht sehr bedeutende Menge. Es ist daher fehlerhaft die Fällungen vor der Filtration zu lange stehen zu lassen.

Eine weitere Fehlerquelle, welche bei der Trennung von Calcium und Magnesium zu berücksichtigen ist, liegt in der Löslichkeit des Calciumoxalats in Wasser. Heisses Wasser kann pro Liter leicht mehr als ein Centigramm Calciumoxalat lösen, während bei 40 ° C. etwa 8 *mg* und bei 18 ° C. etwa 6 *mg* gelöst werden.[1] Diese Löslichkeit darf bei genauen Analysen nicht ausser Acht gelassen werden und ist

[1] Die auf chemischem Wege ausgeführten Bestimmungen wurden durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt.

dadurch möglichst auszuschliessen, dass man beim Auswaschen des Calciumoxalats eine verdünnte Lösung von Ammoniumoxalat verwendet.

Die Verfasser stellen nach den Ergebnissen ihrer Versuche die folgenden Punkte zusammen, deren Beachtung eine ziemlich genaue Trennung des Calciums vom Magnesium erreichen lässt. Das Magnesium soll in der zu fällenden Lösung nicht in grösserer Concentration als $^1/_{50}$-normal vorhanden sein. Zu dem Lösungsgemisch wird ungefähr die zehnfache äquivalente Menge Ammoniumchlorid zugesetzt, ferner fügt man eine hinreichende Quantität Oxalsäure hinzu, um alles Calcium zu binden. Es ist zweckmässig, die Dissociation der Oxalsäure vorher durch Zusatz ihrer drei- bis vierfach äquivalenten Menge Salzsäure herabzusetzen. Zu der kochenden, durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Lösung wird unter andauerndem Rühren langsam mit gelegentlichen Pausen sehr verdünntes Ammoniak hinzugefügt. Das Ende der Neutralisation soll erst in einer halben Stunde erreicht werden.

Nach dem Neutralisiren wird ein grosser Ueberschuss von Ammoniumoxalat zu der Lösung gegeben, und hierauf lässt man die Fällung etwa 4 Stunden stehen. Das ausgefällte Calciumoxalat, welches in Folge der langsamen Bildung deutlich krystallinische Structur zeigt, wird sorgfältig mit ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält das gesammte Magnesium bis auf 0,1—0,2 $^0/_0$, und im Niederschlag befindet sich das gesammte Calcium mit dem gleichen Fehlbetrag.

Durch Compensation der beiden an sich sehr kleinen Fehler werden der Wahrheit sehr nahe kommende Resultate erhalten. Eine doppelte Fällung des Kalks, bei welcher die Magnesia mit Sicherheit aus dem Niederschlage entfernt wird, bedingt auch einen nicht zu vermeidenden Verlust an Kalk.

Im Laufe ihrer Arbeit fanden die Verfasser, dass bereits H. P. Talbot[1]) eine Trennungsmethode des Calciums vom Magnesium beschrieben hat, welche im Wesentlichen mit dem oben mitgetheilten Verfahren übereinstimmt.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks benützt P. H. Walker[2]) eine alkalimetrische Methode, indem er in folgender Weise verfährt.

1) Talbot, Quantitative Analysis (Macmillan), 3. Ed., p. 42 (1899).

2) The Journ. of the Americ. chem. Soc. **23**, 468.

Die Zinklösung wird mit Chlorammonium und einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt und dann Natriumphosphat in grossem Ueberschuss hinzugefügt. Hierauf wird die klare Lösung vorsichtig und unter Umrühren mit Säure nahezu neutralisirt, bis die ganze Lösung eine milchige Trübung zeigt. Man erhitzt nun auf 75° C. und rührt beständig um, indem man weiter tropfenweise verdünnte Säure hinzufügt, wobei der Niederschlag nach einigen Minuten eine krystallinische Beschaffenheit annimmt. Um genau neutralisiren zu können, wirft man die Flüssigkeit nun zweckmässig einen kleinen Streifen Lackmuspapier in die Flüssigkeit, welches keine rothe Färbung annehmen, sondern blau oder violett bleiben muss, während die heisse Flüssigkeit keinen oder nur einen sehr schwachen Geruch nach Ammoniak zeigen soll. Das auf diese Weise abgeschiedene Zinkammoniumphosphat kann nach 5 Minuten abfiltrirt werden und wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nur eine sehr schwache Chlorreaction gibt. Alsdann wird der Niederschlag sammt Filter in das Fällungsgefäss zurückgebracht, ein Ueberschuss von Normalsäure und einige Tropfen Methylorange hinzugefügt und der Neutralitätspunkt mit Normallauge bestimmt.

Nach der Gleichung

$$Zn\,NH_4\,PO_4 + H_2\,SO_4 = Zn\,SO_4 + NH_4\,H_2\,PO_4$$

entspricht 1 *cc* Normalsäure 32,7 *mg* Zink. Versuche mit einer Zinklösung von bekanntem Gehalt ergaben sehr günstige Resultate.

Da das Zinkammoniumphosphat bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniak nicht gefällt wird, bietet die Methode die Möglichkeit einer Trennung des Zinks vom Magnesium, indem man das letztere zunächst als Magnesiumammoniumphosphat abscheidet und im Filtrate das Zink durch Neutralisiren zur Fällung bringt. Gute Resultate lassen sich auch bei Gegenwart von Eisen, Calcium und Magnesium erreichen. Hierbei wird die Lösung in einem Messkolben mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, Natriumphosphat in grossem Ueberschusse hinzugefügt, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt, worauf die Bestimmung des Zinks in einem aliquoten Theil des Filtrates vorgenommen wird.

Vorhandenes Mangan muss dagegen zuvor abgeschieden werden, am besten durch Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali.

Zur Bestimmung des Mangans wird von Randolph Bolling[1]) die folgende Abänderung der Methode von F. Williams[2]) vorgeschlagen.

Man behandelt 5 *g* Roheisen in Form von Bohrspänen in einem bedeckten Becherglase mit 75 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und fügt, nachdem die heftigste Reaction beendet ist, 10 *cc* Flusssäure hinzu. Alsdann verdampft man in dem Becherglase unter Umschwenken bis sich eine Ausscheidung von Eisenoxydverbindungen zu bilden beginnt. Man kühlt ab, versetzt mit 100 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und erhitzt zum Kochen. Nachdem man einen Löffel voll aufgeschlämmte Asbestfasern und hierauf etwa 7 *g* Kaliumchlorat eingetragen hat, wird das Kochen fortgesetzt, bis keine grünen Dämpfe mehr auftreten und Salpetersäure zu entweichen beginnt. Nun wird rasch abgekühlt, der Manganniederschlag auf Asbest in einer besonders construirten Filterröhre gesammelt, zunächst zweimal mit starker Salpetersäure und dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Hierauf wird der Niederschlag sammt der Asbestmasse in das Becherglas zurückgebracht, das an den Wandungen der Filterröhre haftende Mangandioxyd gleichfalls entfernt und 50 *cc* einer Ferrosulfatlösung hinzugefügt, in welcher sich der Niederschlag beim Umrühren vollständig löst. Der Ueberschuss des Ferrosulfats wird schliesslich durch Titration mit Permanganatlösung zurückbestimmt.

Zur Herstellung der Filterröhre benutzt der Verfasser eine dünne Glasröhre, welche leicht durch den unteren Theil eines Trichters gleitet, wie solche beim Abfiltriren des Kohlenstoffs gebraucht werden. Das eine Ende der Röhre wird zu einer Kugel zusammengeschmolzen, die letztere ausgeplattet und an dem Rande der erweichten Scheibe werden mit Hülfe eines Nagels in regelmässigen Abständen Rinnen eingedrückt. Die so vorbereitete Röhre wird in einen Trichter geschoben bis die Scheibe fest aufliegt; die letztere bedeckt man zunächst mit etwas trockenem Asbest und dann mit aufgeschlämmtem Asbest, so dass sich bei gelindem Ansaugen eine compacte Asbestschicht bildet.

Zur Bereitung der Ferrosulfatlösung werden 20 *g* reines Ferrosulfat in Wasser gelöst und unter Zusatz von 200 *cc* concentrirter

1) The Journ. of the Americ. chem. Soc. **23**, 493.

2) Diese Zeitschrift **24**, 435 (1885).

Schwefelsäure auf 2 *l* verdünnt. Von der Permanganatlösung soll 1 *cc* etwa 0,0056 *g* Eisen entsprechen.

Der Wirkungswerth beider Lösungen wird nach dem Verfasser am besten in der Weise ermittelt, dass man ein Eisen, dessen Mangangehalt genau bekannt ist, nach obiger Methode behandelt. Bei dieser Verfahrungsweise werden verschiedene der Methode anhaftende Fehlerquellen ausgeschlossen.

Bei Erzen, welche grosse Mengen von Kieselsäure enthalten, löst man in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure auf und verdampft mit einigen Cubikcentimetern starker Salpetersäure, bis das Chlor verjagt ist. Man fügt alsdann heisses Wasser hinzu, filtrirt und verfährt mit dem eingedampften Filtrat, wie oben angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung der Chromsäure und der löslichen Chromate hat L. F. Kebler[1]) eine rasch ausführbare Methode ausgearbeitet. Etwa 1 *g* Chromsäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 *cc* gebracht. Von dieser Lösung werden 20 *cc* in eine Schale abgemessen, in welcher sich 75 *cc* Wasser befinden. Man gibt nun 2 *g* Jodkalium und 15 *g* 10procentige Schwefelsäure hinzu, rührt gut um und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung.

Die Berechnung gestaltet sich sehr einfach, da 2 Molecüle Chromsäure 6 Atome Jod in Freiheit setzen, welche bei der Titration 6 Molecüle Natriumthiosulfat erfordern.

Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs berichtet A. Gutbier[2]). Die quantitative Bestimmung des Tellurs erfolgt in der Regel durch Abscheidung des Tellurs in metallischem Zustande durch Einleiten von schwefliger Säure oder Zugabe von Natrium-, beziehungsweise Ammoniumbisulfit in die salzsaure Lösung oder durch Kochen alkalischer Lösungen mit Traubenzucker.

Diese Methoden ergeben zwar brauchbare Resultate, sind aber nicht ganz einwandfrei, da das aus saurer Lösung gefällte Tellur sich äusserst leicht oxydirt und dann in erheblichen Mengen beim Auswaschen wieder in Lösung geht, und weil man durch die Fällung

---

1) Amer. Journ. Pharm. 1901, S. 395. — Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines **55**, 860.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **34**, 2724.

mittelst alkalischer Traubenzuckerlösung zu viel störendes Alkali in die Lösung bringt.

Gutbier war daher bestrebt eine neue Bestimmungsmethode des Tellurs zu ermitteln und hat im Hydrazinhydrat und dessen Salzen ein ausgezeichnetes Reductionsmittel für das Tellur ausfindig gemacht. Aus den Lösungen sämmtlicher Tellurverbindungen wird durch Hydrazinhydrat und seine Salze das Tellur quantitativ abgeschieden; die sauren Lösungen werden entweder durch das Hydrazinhydrat selbst oder dessen Chlorhydrat gefällt, während die alkalischen Lösungen durch Hydrazinchlorhydrat vollkommen zu Tellur reducirt werden.

Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man in folgender Weise: Man löst eine abgewogene Menge Tellursäure in einer geräumigen Platin- oder Porzellanschale in warmem Wasser und fügt bei bedeckter Schale eine 10—20procentige Lösung von Hydrazinhydrat mittelst einer Pipette hinzu. Die Lösung nimmt sofort eine dunkelblaue bis schwarze Färbung an, und nach kurzem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit scheidet sich das metallische Tellur in Flocken ab, während die überstehende Flüssigkeit wieder farblos wird. Man fügt dann weiter Hydrazinhydratlösung hinzu, bis die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz nicht mehr gefärbt wird.

Die Schale ist, wegen des Spritzens der Flüssigkeit, stets gut bedeckt zu halten, und der Schaleninhalt ist jedesmal vor weiterem Zusatz von Hydrazinhydrat bis zum völligen Absitzen des Tellurs zu erhitzen.

Ist alles Tellur gefällt, so lässt man etwas erkalten, filtrirt durch ein bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Filter und spült das abgeschiedene Tellur durch Decantation mit heissem Wasser nach und nach in das Filter über. Nach dem vollständigen Auswaschen wird das Filter mit dem Niederschlag wieder bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Hierbei ist zu bemerken, dass diese Operation sehr vorsichtig und möglichst rasch ausgeführt werden muss, um eine Oxydation des Tellurs, in Folge deren man zu hohe Resultate erhalten würde, nach Möglichkeit zu verhindern.

Der Verfasser erzielte bei Versuchen mit reiner Tellursäure sehr gute Resultate.

Dass die Methode auch für diejenigen Tellurverbindungen brauchbar ist, welche in saurer Lösung vorliegen, beweisen Versuche mit Tellur-

dioxyd, das in reiner, stark verdünnter Salzsäure gelöst und nach der eben beschriebenen Methode behandelt wurde.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Als neues Reagens auf Phenolverbindungen empfiehlt G. Candussio[1] eine 1 procentige Lösung von Kaliumferridcyanid mit 10—20 % reinem Ammoniak. Die Reactionen wurden ausgeführt:

1. Durch tropfenweises Versetzen der Phenolverbindung mit dem Reagens. 2. Durch Einfliessenlassen der Phenollösung in einen Ueberschuss des Reagens. 3. Durch tropfenweise Zugabe des Reagens zu der mit Natronlauge alkalisch gemachten Phenollösung. Zum Vergleich führte der Verfasser in gleicher Weise die Reactionen mit der üblichen Eisenchloridlösung (1 : 9) aus. Ich muss mich hier mit dem Hinweis auf die in einer Tabelle niedergelegten Beobachtungen begnügen.

Als wesentlichste Ergebnisse der vergleichenden Anwendung beider Reagentien gibt der Verfasser folgende an.

1. Dass die Empfindlichkeit der beiden Reagentien in einzelnen Fällen eine gleiche, in anderen Fällen eine verschiedene ist; in letzterem Falle ist das Eisenchlorid zumeist das weniger empfindliche; 2. dass, obgleich die Phenolkörper mit Kaliumferridcyanid am häufigsten eine braune, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung geben, doch in allen Fällen, theils durch die Bildung von verschieden gefärbten Niederschlägen, theils durch die Aufeinanderfolge von verschiedenen Färbungen, charakteristische Reactionen entstehen, welche von praktischer Bedeutung sein dürften; 3. dass die Kaliumferridcyanidlösung mit Carbolsäure und käuflichem Guajakol einen braunen, mit β-Naphtol einen ziegelrothen, mit Thymol und Morphin einen weiss-gelblichen, mit synthetisch dargestelltem Guajakol einen fleischfarbenen, mit Eugenol einen gelblichen Niederschlag gibt; 4. dass das Kaliumferridcyanid mit α-Naphtol eine einzige

---

[1]) Chemiker-Zeitung. **24**, 299.

Färbung, und zwar eine schwarz-violette gibt, während dasselbe Reagens mit salicylsaurem Natrium, Vanillin, Morphin und Phloroglucin ebenfalls eine einzige Färbung, und zwar eine gelbe gibt; 5. dass dagegen Phenol, β-Naphtol, Guajakol, Kreosot, Resorcin, Orcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Gallussäure, Pyrogallussäure und Gerbsäure mit demselben Reagens zwei oder mehrere aufeinander folgende Färbungen geben. Bemerkenswerth ist auch die Empfindlichkeit der beiden Reagentien gegen künstlich dargestelltes Guajakol, käufliches Guajakol und Kreosot, indem dieselbe vom ersten zum dritten allmählich abnimmt.

Erwähnenswerth ist auch der Umstand, dass Thymol mit Eisenchlorid einen in Alkohol löslichen, mit Kaliumferridcyanid einen in derselben Flüssigkeit unlöslichen Niederschlag gibt, während Eugenol gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigt. Morphin gibt mit Kaliumferridcyanid, ähnlich wie Thymol, einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Ein erheblicher Vortheil der Kaliumferridcyanidlösung vor dem Eisenchlorid besteht darin, dass erstere bei alkalischen oder auch schwach sauren Flüssigkeiten ohne vorherige Neutralisation angewandt werden kann, ein Umstand, welcher genügen dürfte, um dem neuen Reagens bei der Analyse von ätherischen Oelen, sowie allgemein bei physiologischen und pathologischen Untersuchungen den Vorzug zu geben. Reducirende Körper, wie das Natriumphosphit und -hypophosphit, Formaldehyd und namentlich Natriumsulfit stören die Reactionen des Kaliumferridcyanid-Reagens mit den Phenolverbindungen, was übrigens, wenn auch in anderer Art und Weise, auch beim Eisenchlorid-Reagens der Fall ist.

Ueber einige Farbenreactionen der Oxycellulosen berichtet Edm. Jandrier[1]). Behandelt man Oxycellulose, namentlich diejenige, welche man durch Oxydation von Baumwolle mittelst Kaliumchlorats erhält, mit Schwefelsäure bei Gegenwart eines Phenols, so treten, wie bei allen Aldehyden, bestimmte Färbungen ein[2]). Die Reaction führt man am besten in der Weise aus, dass man in ein Reagensglas, welches einige Centigramme irgend eines Phenols enthält, 1—2 *cc* einer Lösung oder einer Suspension von Oxycellulose gibt und vorsichtig an der Wand des Glases etwa 1 *cc* reiner, nitrosefreier Schwefelsäure hinzulaufen lässt. Gewöhnlich tritt schon durch die Reactionswärme an

---

1) Comptes rendus **128**, 1407.
2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 47.

der Grenze der beiden Flüssigkeiten die Färbung auf, sonst bringt ein mässiges Erwärmen dieselbe hervor.

So liefert Phenol eine goldgelbe Färbung, α-Naphtol eine violette, β-Naphtol und Hydrochinon eine braune, Resorcin eine gelbbraune; Menthol und Thymol bewirken röthliche Färbungen, welche sich mit der Temperatur ändern; bei Gallussäure tritt eine grüne, bei Morphin und Codeïn eine schön violette Farbe auf.

Diese Färbungen jedoch, welche sich je nach der Concentration der Oxycelluloselösungen leicht ändern können, sind denjenigen sehr ähnlich, welche unter den gleichen Bedingungen die Aldosen liefern, sowie die verdünnten und frisch bereiteten Lösungen von arabischem Gummi oder Lösungen von Formaldehyd.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode empfehlen H. R. Procter und A. Turnbull[1]) eine Ausführungsweise, welche auf den ersten Vorschlag Wilfarth's[2]), bei der Aufschliessung Kupferoxyd zuzusetzen, zurückgreift und dieses Verfahren mit dem Vorschlage Gunnings[3]), Kaliumsulfat zuzufügen, combinirt.

Die Verfasser heben die Unbequemlichkeiten hervor, welche dem jetzt am häufigsten angewandten zweiten Wilfarth'schen Vorschlage[4]) anhaften. In erster Linie nennen sie hier die Nothwendigkeit, in Folge des Quecksilberzusatzes Schwefelkalium anzuwenden, und erwähnen, dass Kjeldahl selbst auch Kupferoxyd benutzte.

Statt des Kupferoxydes verwandten nun die Verfasser erst krystallisirtes, später trockenes Kupfersulfat[5]). Die Ausführung geschieht auf folgende Weise:

---

[1]) Journal of the Soc. of Chem. Industry **19**, 130.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 455.
[3]) Vergleiche diese Zeitschrift **28**, 188.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 457. Die beiden Arbeiten von Wilfarth, in denen sowohl die Vortheile als die Nachtheile beider Arbeitsweisen dargelegt sind, scheinen den Verfassern nicht bekannt gewesen zu sein.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 524.

Ein halbes Gramm der stickstoffhaltigen Substanz[1]) bringt man mit 2 *g* trockenem Kupfersulfat in einen Rundkolben von 500 *cc* Inhalt und fügt 20 *cc* concentrirte Schwefelsäure hinzu. Man erhitzt den schief aufwärts gerichteten und mit einem Trichter bedeckten Kolben mit einer kleinen Flamme, bis die erste Reaction nach etwa 15 Minuten vorüber ist; dann setzt man 10 *g* trockenes, gepulvertes Kaliumsulfat hinzu, um den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen und die Oxydation zu erleichtern, und setzt das Erhitzen fort, bis der Inhalt des Kolbens klar geworden ist. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 70 *cc* Wasser, gibt reine Zinkspäne hinzu und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter, durch dessen andere ein schief aufwärts gerichtetes, dann senkrecht nach unten gebogenes Glasrohr geht. An dieses, welches als Kühlrohr dient, ist mittelst Gummischlauches eine 100 *cc* Pipette angeschlossen, welche wiederum durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten, einen Erlenmeyer-Kolben abschliessenden Gummistopfens geht. Das Ende der Pipette taucht eben noch in die in dem Erlenmeyer-Kolben vorgelegte $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure. Durch die andere Bohrung des Stopfens geht ein gebogenes Kugelrohr, welches mit Glasperlen beschickt ist, die mit der vorgelegten Säure und einem Tropfen Methylorange befeuchtet sind. Während der Destillation wird der Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Durch den Tropftrichter lässt man 100 *cc* 50 procentige Natronlauge in den Destillationskolben fliessen und beginnt mit der Destillation, welche in etwa einer halben Stunde beendet ist.

Um die Belästigung durch die Zersetzungsgase zu vermeiden, welche bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, speciell wenn ein Abzug nicht zur Verfügung steht, auftreten, verschliesst M. Vogtherr[2]) den birnförmigen Zersetzungskolben mit einem conisch zulaufenden und dadurch auf mehrere Kolben passenden hohlen Glasstopfen, welcher sich zu einem Rohr verengt. Dieses wendet sich senkrecht nach unten, hat in der Mitte eine kugelförmige Erweiterung und endet unmittelbar unter oder über der Oberfläche einer kleinen, in einem Becherglase befindlichen Menge verdünnter Natronlauge. Durch

[1]) Die Angaben der Verfasser beziehen sich auf Häute, Leder und ähnliche Materialien.

[2]) Apothekerzeitung **15**, 529; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 236.

diese wird die schweflige Säure fast völlig absorbirt; die Schwefelsäuredämpfe condensiren sich und fliessen in den Kolben zurück oder werden ebenfalls von der Natronlauge aufgenommen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Eine volumetrische Bestimmung der Aldehyde von allgemeiner Anwendbarkeit beschreibt M. Ripper[1]): Aldehyde sowie Ketone, die eine Methylgruppe enthalten, vereinigen sich bekanntlich mit Alkalibisulfiten zu krystallinischen Verbindungen. Diese sind auch in verdünnter wässeriger Lösung ziemlich beständig, und das so gebundene Alkalibisulfit ist durch Jod nicht oxydirbar. Versetzt man daher eine wässerige Lösung des Aldehydes mit überschüssiger Alkalibisulfitlösung und bestimmt nach einigem Stehen das nicht gebundene Bisulfit, so lässt sich hierauf die Bestimmung des Aldehydes gründen[2]).

Der Verfasser empfielt $^1/_2$ procentige, womöglich wässerige Lösungen des Aldehydes anzuwenden. 25 *cc* dieser verdünnten Aldehydlösung lässt man in ein 150 *cc*-Kölbchen einlaufen, in welchem sich 50 *cc* einer Kaliumbisulfitlösung, die 12 *g* $KHSO_3$ im Liter enthält, befinden. Man lässt alsdann das mit einem Korkstopfen verschlossene Kölbchen circa $^1/_4$ Stunde stehen.

Unterdessen bestimmt man den Titer von 50 *cc* Bisulfitlösung mittels $^1/_{10}$ Normaljodlösung; es seien P *cc* verbraucht worden. In gleicher Weise titrirt man alsdann die nicht gebundene schweflige Säure in dem angesetzten Versuche. Es seien zum Zurücktitriren Q *cc* $^1/_{10}$ Normaljodlösung verbraucht worden. Die Menge des vorhandenen Aldehyds in den angewandten 25 *cc* der verdünnten Aldehydlösung ist dann

$$x = (P - Q) \frac{M}{20000},$$

wenn M das Moleculargewicht des untersuchten Aldehyds ist.

Der Verfasser hat seine Methode für die Untersuchung von Acetaldehyd, Formaldehyd, Benzaldehyd und Vanillin angewandt und sehr gute Resultate erhalten.

Wichtig ist es, das Bisulfit gegenüber dem Aldehyd in grossem Ueberschusse anzuwenden. Concentrirtere Lösungen von Kaliumbisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, hält der Verfasser nicht für

[1]) Monatshefte f. Chemie **21**, 1079.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 472.

empfehlenswerth, weil bei der Titration mit Jod die gebildete Jodwasserstoffsäure auf die gebildete Schwefelsäure reducirend wirkt. Bei der oben angegebenen Arbeitsweise findet keine Reduction statt.

In Wasser unlösliche Aldehyde bringt man unter Zuhülfenahme von Alkohol in Lösung. Bei der Ausführung der Bestimmung ist zu berücksichtigen, dass in Lösungen, die mehr als 5 % Alkohol enthalten, die Jodstärkereaction ausbleibt. Für die Herstellung der nur $^1/_2$ procentigen Aldehydlösungen wird man jedoch mit geringen Alkoholzusätzen auskommen [1].

Für die Titerstellung der Jodlösung wendet Ripper das Kaliumbijodat an. Seine Jodlösung enthält auf 12 *g* Jod mindestens circa 35 *g* Jodkalium; wie der Verfasser in Gemeinschaft mit Meineke seiner Zeit nachgewiesen hat, sind solche Jodlösungen mit viel Jodkalium Monate lang unverändert haltbar.

Bei der Zuckerbestimmung nach den Angaben von Kjeldahl [2]) weist R. Woy [3]) auf die Vorzüge und Vortheile hin, die diese Methode gegenüber den bekannten Arbeitsvorschriften von Herzfeld, Allihn, Wein und Anderen besitzt. Der Hauptvorzug besteht einerseits in der gleichen Arbeitsweise für alle Zuckerarten, andererseits darin, dass es leichter möglich ist, die Arbeitsvorschrift genau einzuhalten. Eine weitere Annehmlichkeit besteht in der leichteren Filtrirbarkeit des Kupferoxydulniederschlages, der fast grobpulverig ausfällt.

Woy befürwortet eine Modification der von Kjeldahl angegebenen Arbeitsweise, indem er statt eines enghalsigen Kölbchens ein breithalsiges Schott'sches Erlenmeyerkölbchen von 200 *cc* Inhalt anwendet. Das Kölbchen wird verschlossen durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch dessen eine Bohrung geht ein Gaszuleitungsrohr, das der Verfasser während des Erhitzens im Wasserbade aber nicht in die Flüssigkeit eintauchen lässt. In der zweiten Bohrung steckt ein nicht zu enges, unten schief abgeschnittenes, reichlich langes Glasrohr. Als Gas benutzt Woy das ihm zur Verfügung stehende reine Leuchtgas. Nach kurzer Durchleitung zündet er dasselbe am Ansatzrohr an und regulirt die Gaszufuhr so, dass das Gas mit kleiner Flamme brennt.

---

[1]) Im anderen Falle wird Verdünnen mit ausgekochtem Wasser vor dem Zurücktitriren auch zum Ziele führen. P. D.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 344.

[3]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **6**, 514.

In Betreff der Lösungen etc. hält sich Woy an die Kjeldahl'schen Vorschriften; da bei seiner Arbeitsweise das Auffüllen auf 100 *cc* wegfällt, so setzt er das zu 100 *cc* fehlende Quantum Wasser stets aus einer Bürette zu.

Da 346 *g* Seignettesalz in Lösung den Raum von 200 *cc* einnehmen, sind die Anwendung von 2,6, 5,2, 8,65 *g* etc. Seignettesalz mit 1,5, 3,0, 5,0 etc. Cubikcentimeter zu berücksichtigen.

Der Verfasser empfiehlt, zur Filtration einen Goochtiegel zu benutzen und den Niederschlag als Kupferoxyd zu wägen. Benutzt man ein Papierfilter, so ist auf ein peinliches Auswaschen des Filterrandes zu achten. In diesem Falle empfiehlt sich die Wägung des Niederschlages als metallisches Kupfer, wobei die Reduction nach Bruhns[1]) mittelst Methylalkohols sehr gute Dienste leistet.

Kjeldahl hat bei seiner Methode die Anwendung reiner kohlensäurefreier Natronlauge (130 respective 260 *g* NaOH im Liter) empfohlen, die man am besten aus Natriummetall herstellt. Woy weist, wie schon früher Bruhns, auf die erhebliche Fehlerquelle hin, die durch die Aufnahme von Kohlensäure durch die Lauge bedingt wird. Er würde es daher als einen Fortschritt bezeichnen, wenn unter Adoption der Kjeldahl'schen Arbeitsweise analoge Tabellen ausgearbeitet würden für Anwendung von Sodalösung anstatt der Natronlauge.

Wie seiner Zeit der Verfasser die Kjeldahl'schen Tabellen für Kupferoxyd als Wägungsform umgerechnet hat, so hat derselbe[2]) auch diese Umrechnung für die von Jessen-Hansen[3]) für die Bestimmung des Invertzuckers für sich oder in Gegenwart von Rohrzucker ausgearbeiteten Tabellen ausgeführt. Ich muss mich mit dem Hinweis auf diese Tabellen begnügen.

Das Seignettesalz, welches bei jeder Bestimmung besonders abgewogen werden muss, empfiehlt Woy, gepulvert anzuwenden, um es rascher in Lösung bringen zu können.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers empfiehlt B. Hartmann[4]), wie es bereits früher Killing[5]) und

[1]) Diese Zeitschrift **38**, 73.

[2]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **6**, 519.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 672.

[4]) Letters on Brewing, Hantke's Brewers School, Juli 1900; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 355.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 48.

Ambühl[1]) gethan haben, die directe Wägung des abgeschiedenen Kupferoxyduls als solches. Der Verfasser filtrirt das Kupferoxydul durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, bringt den Niederschlag mittelst des Filtrates vollständig auf das Filter und wascht letzteres 3 mal mit heissem Wasser aus Das Filter wird dann bei 105° C. getrocknet und gewogen.

Diese Methode liefert etwas zu hohe Resultate; genügt aber für technische Zwecke, insbesondere für die Untersuchung von Bier.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zum Nachweise der Salicylsäure im Wein. A. J. Ferreira da Silva[2]) theilt mit, dass neuerdings portugiesische Weine mehrfach seitens der brasilianischen Zollbehörde beanstandet worden seien, weil sie angeblich Spuren von Salicylsäure enthielten. Bei einer Nachprüfung nach der officiellen deutschen Methode[3]), bei welcher 50 *cc* Wein zur Anwendung gelangen, konnte er jedoch mit den betreffenden Proben keine Salicylsäurereaction erhalten. Benutzte er dagegen das Verfahren von Pellet und de Grobert, bei welchem man 200 *cc* Wein ausschüttelt, und welches die brasilianischen Zollchemiker sogar dahin abänderten, dass sie 600 bis 1000 *cc* benutzen, so erhielt er Aetherausschüttelungen, deren Rückstände mit Eisenchlorid eine licht rosa bis rothviolette Färbung gaben.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 531.

2) Comptes rendus **131**, 423. — A questão dos vinhos portuguezes no Brazil em 1900. Porto 1900. — Ainda a questão dos vinhos portuguezes suppostos salicylados. Ebenda 1901. — O limite dos methodos de pesquiza do acido salicylico e a ficticia salicylagem dos vinhos portuguezes. Ebenda 1901. — O criterio da salicylagem dos vinhos. Bibliotheca do Portugal agricola. Lisboa 1901.

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. 22.

Der Verfasser wird durch diese Beobachtungen an die älteren Mittheilungen von Medicus[1]) erinnert. Er nimmt dem zu Folge an, dass die betreffenden portugiesischen Weine in Wahrheit keine Salicylsäure enthalten, und dass in ihnen gleichfalls jener natürliche, nicht näher charakterisirte Bestandtheil auftritt, den Medicus für die Pseudo-Reaction verantwortlich macht. Er tritt deshalb in seinen zahlreichen ausführlichen Publicationen mit grossem Nachdruck dafür ein, die Methode von Pellet und de Grobert zu verlassen, und die Vorsichtsmaassregeln, welche Medicus angab, und die auch in der deutschen amtlichen Anweisung Berücksichtigung gefunden haben, stets zu befolgen.

Die Frage ist durch Untersuchungen, welche H. Mastbaum[2]) in dem ihm unterstellten staatlichen Laboratorium in Lissabon anstellte, in eine neue Phase getreten. Nachdem er eine grosse Anzahl portugiesischer Weine unter Anwendung von 50 *cc* Wein geprüft hatte, ohne Salicylsäurereaction zu erhalten, fand er auf einmal solche, namentlich 1899er Rothweine von Torres Vedras auf, welche auch unter den Bedingungen von Medicus die Reaction gaben. Wie er mittheilt, sind in Rio de Janeiro sogar bei Anwendung von 25 *cc* Wein schwache Eisenchloridreactionen erhalten worden. Er selbst bekam sie auch mit dem Auszug aus frischen Weintrestern, die aus Crato und Basto in der Provinz Minho stammten, so dass die natürliche Abstammung der salicylsäureartigen Substanz in den portugiesischen Weinen dargethan ist. Er suchte dieselbe aus einem der Weine von Torres Vedras zu isoliren und erhielt sie in Krystallen, deren Schmelzpunkt mit demjenigen der Salicylsäure übereinstimmte. Auch gaben sie die Millon'sche Reaction, sowie die Reaction von Jorissen mit Natriumnitrit, Essigsäure und Kupfersulfat. Auch in Rio war man zur Abscheidung von Krystallen gelangt, deren Form unter dem Mikroskop als übereinstimmend mit Salicylsäure erkannt wurde. Die »salicylsäureähnliche Substanz«, die in Naturweinen verschiedener Herkunft aufgefunden wurde, ist also wirkliche Salicylsäure. Sie scheint theilweise in esterartiger Bindung vorzukommen. Dafür spricht zum Beispiel, dass die betreffenden Weine nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade mit 1% Schwefelsäure viel stärkere Reactionen gaben als zuvor. Das Auf-

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 398.
[2]) Chemiker-Zeitung **25**, 465.

treten von Salicylsäure als natürlicher Weinbestandtheil scheint auf einzelne Jahrgänge beschränkt zu sein.

Die Salicylsäure soll hiernach in der Weinbeurtheilung künftig dieselbe Rolle spielen wie die Borsäure. Der Nachweis ihrer Gegenwart genügt noch nicht, um den Wein zu beanstanden, es muss vielmehr dargethan werden, dass sie zugesetzt ist. In einem Falle bestimmte Mastbaum die Menge der natürlich auftretenden colorimetrisch zu 0,0009 *g* in 1 Liter Wein; in Rio wurden in demjenigen Wein, welcher die stärkste Reaction auf Salicylsäure zeigte, auf colorimetrischem Wege 0,0008 *g* in 1 Liter gefunden. Die zum Zwecke der Conservirung gemachten Salicylsäurezusätze zum Wein betragen dem gegenüber etwa 0,03 bis 0,10 *g* pro Liter.

Gelegentlich dieser Untersuchungen stellte Mastbaum's Mitarbeiter C. Pereira die Empfindlichkeitsgrenze des Salicylsäurenachweises unter den von Medicus vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen fest. Bei 0,001 *g* Salicylsäure in 1 *l* Wein erhält man eine sehr deutliche Reaction, aber auch 0.0005 *g* im Liter findet man bei einiger Uebung ganz gut, wenn der Wein nicht gar zu reich an Tannin ist.

An diese Mittheilungen knüpft sich noch eine Controverse zwischen Ferreira da Silva und Mastbaum[1], die sachlich nichts Neues bringt.

L. J. Simon[2] erhielt bei der Destillation von Weinsäure mit saurem Kaliumsulfat, neben Brenztraubensäure und Brenzweinsäure als Hauptproducten, eine neue Säure in einer Ausbeute von 0,1 %. Dieselbe ist in Aether löslich, ist ungesättigt und entspricht der Formel $C_7 H_8 O_3$. Sie ist isomer mit der Pyrotritarsäure; der Verfasser nennt sie deshalb Isopyrotritarsäure. Sie gibt mit Eisenchlorid dieselbe Violettfärbung wie Salicylsäure, unterscheidet sich von letzterer jedoch dadurch, dass auf Zusatz von verdünntem Alkali vor der Ausfällung des Eisenhydroxyds eine Verfärbung gegen roth-orange hin eintritt. Der Verfasser hält es für möglich, dass diese Säure die sogenannte »salicylsäureähnliche Substanz« des Weines ist. Diese Arbeit ist vor derjenigen von Mastbaum erschienen.

Leinöl, Leinölfirniss und Oelfarben werden oft mit Harz und Harzöl verfälscht in den Handel gebracht, während Verfälschungen mit

[1]) Chemiker-Zeitung **25**, 548, 602 u. 677.
[2]) Comptes rendus **131**, 586 u. 618.

fetten Oelen nur selten beobachtet werden. Zum Nachweis dieser Zusätze benutzen R. Hefelmann und P. Mann[1]) das Refractometer. Reiner Firniss zeigt bei 25 ⁰ C. eine Refractometerzahl von 80,6 bis 84,2, er dreht die Polarisationsebene schwach nach links, zeigt eine Jodzahl von 160--180 und eine Verseifungszahl von 180—190. Proben, deren Refraction bei 25 ⁰ C. über 84,5 liegt, sind eines Zusatzes von Harz, Harzöl, harzölsauren Metalloxyden oder Mineralöl verdächtig. Behufs weiterer Untersuchung ziehen die Verfasser noch die Polarisation und die Verseifungsprobe heran.

Die Polarisation wurde zuerst von A. Aignan[2]) und von F. Filsinger[3]) herangezogen. Letzterer führt sie so aus, dass er ein Gemisch von 2 Volumen Chloroform, 1 Volumen Alkohol und 1 Volumen Firniss im 50 *mm*-Rohr polarisirt und die Ablenkung auf unverdünnten Firniss im 200 *mm*-Rohr berechnet. Harzölhaltige Proben ergaben so Drehungen von + 25 bis 30 ⁰ Ventzke. Kleine Zusätze von Harzmetallseifen (Siccativ) bedingen nur eine geringe Rechtsdrehung, ganz reiner Firniss ist optisch inactiv. Von Terpentinölgehalt müssen die optisch zu prüfenden Flüssigkeiten natürlich durchaus frei sein. Angeriebene Farben bieten nach der Extraction mit Chloroform-Alkohol bei der Filtration nicht selten Schwierigkeiten; ein Zusatz wasserfreier Blutkohle pflegt die Klärung zu erleichtern.

H. Amsel[4]) begnügt sich bei der Untersuchung von Firniss mit der Prüfung der Trockenfähigkeit der auf Glas gestrichenen Probe und mit der Feststellung der Verseifungszahl. Bei letzterer ist jedoch vor allem auf das Verhalten der alkoholischen Seifenlösung beim Verdünnen mit Wasser zu achten. Bei Gegenwart von Harzöl oder mineralölhaltigen Präparaten tritt sofort milchige Trübung ein.

Unter Benutzung dieser Merkmale geben Hefelmann und Mann folgenden Gang zur Prüfung von Firniss.

A. Refraction = 84,5 bis 85,5. Die Verseifungsprobe liefert leichte Trübung. Es ist auf geringe Zusätze von Harz oder harzölsaurem Metalloxyd zu schliessen. Ein flockiger Niederschlag bei Mangan-

[1]) Pharmaceut. Centralhalle **36**, 685.

[2]) Comptes rendus **110**, 1273.

[3]) Chemiker-Zeitung **18**, 1005 u. 1867; Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 158.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 73.

firnissen bleibt unberücksichtigt. Die Polarisation ist gleich 0 oder nur schwach rechts, Verseifungszahl und Jodzahl sind normal.

B Refraction über 85,5.

1. Die Verseifungsprobe liefert deutliche oder stark milchige Trübung.

a) Polarisationsdrehung nach links. Jod- und Verseifungszahl erniedrigt. Bei Isolirung einer grösseren Menge unverseifbarer Substanz erhält man ein fluorescirendes Oel. Es liegt Mineralölzusatz vor.

b) Polarisationsdrehung nach rechts. Es liegt Harzöl vor. Die Alkoholausschüttelung (vergl. unten) gibt auf Zusatz des gleichen Volumens Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,624 blutrothe Färbung (Holde's Probe). Bei Isolirung einer grösseren Menge des Unverseifbaren erhält man ein in jedem Verhältniss mit Aceton mischbares Oel. Jod- und Verseifungszahl erniedrigt.

2. Die Verseifungsprobe liefert nur leichte Trübung. Es ist auf viel Harz zu schliessen. Polarisationsdrehung schwach positiv. Hohe Säurezahl, normale oder erhöhte Verseifungszahl, erniedrigte Jodzahl. Bitterer Geschmack.

Zur Ausführung der Polarisationsprobe schütteln die Verfasser 15 *cc* Leinöl oder Firniss mit 15 *cc* absolutem Alkohol kräftig durch, giessen nach Trennung der beiden Schichten die obere schwach gelb gefärbte alkoholische Schicht ab, klärten sie durch ein wenig Chloroform und filtrirten sie direct in das 100 *mm*-Rohr des Polarimeters. Auch die dunkelsten Firnisse liefern nach diesem Verfahren leicht zu polarisirende Ausschüttelungen.

Bei der Untersuchung von Oelfarben isoliren die Verfasser das Oel durch Centrifugiren der Farbe mit Petroläther. Die Lösung des Oeles, beziehungsweise Firnisses, in Petroläther lässt sich dann ohne weiteres klar von der abgesetzten Farbe abgiessen.

Zur quantitativen Bestimmung unveränderter Cellulose in der Nitrocellulose findet man gewöhnlich eine Methode beschrieben, welche auf einem Auskochen mit gesättigter Schwefelnatriumlösung beruht.[1]) G. Lunge und E. Weintraub[2]) können dieses Verfahren nicht

[1]) Vergl. zum Beispiel O. Guttmann bei G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 4. Aufl. **2**, 481.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 472.

empfehlen, weil man nie die Sicherheit hat, dass der Vorgang wirklich zu Ende ist, vielmehr bei genauer Befolgung der Vorschrift der zurückbleibende Rückstand stets noch Nitrocellulose enthält. Sie haben deshalb eine neue Methode ausgearbeitet, die zunächst für acetonlösliche Schiessbaumwollsorten bestimmt ist, und welche auf der Zersetzung derselben durch eine Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol beruht. Es resultirt hierbei ein rothbrauner, in Wasser löslicher Körper, während die Cellulose vollständig intact bleibt.

In 100 *cc* gewöhnlichen Alkohols werden 2 bis 3 *g* metallisches Natrium gelöst. Die Lösung wird, falls sie nicht vollständig klar ist, filtrirt und danach mit 100 *cc* Aceton versetzt. Von der erhaltenen Mischung bringt man 150 *cc* in eine Porzellanschale oder in einen Erlenmeyerkolben und trägt circa 5 *g* der zu analysirenden Schiessbaumwolle ein. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50 ° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird. Nach 20 bis 30 Minuten ist die Einwirkung vollendet. Man lässt absitzen, decantirt die braunrothe Flüssigkeit durch ein Filterchen ab, durchtränkt den verbleibenden Rückstand mit Alkohol und decantirt auch diesen ab. Dann wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei der braune Körper in Lösung geht, die Cellulose jedoch zurückbleibt. Man filtrirt letztere ab und wäscht sie mit heissem Wasser, dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, aus. Kommt es nicht auf äusserste Genauigkeit an, so kann man die so gewonnene Cellulose nach dem Trocknen bei 100 ° direct wägen. Sie entwickelt bei richtiger Ausführung der Arbeit im Nitrometer keine Spur von Gas mehr, gibt aber immer noch eine starke Diphenylamin-Reaction. Will man sie von den so angedeuteten Spuren Nitrocellulose noch befreien, so spritzt man sie mit 50 *cc* der Aceton-Natriumäthylat-Mischung vom Filter in eine Porzellanschale und wiederholt die ganze Behandlung.

Die erhaltene Cellulose ist in feuchtem Zustande fast vollständig farblos, mit einem nur sehr geringen Stich in's Gelbliche. Stärkere Färbung ist ein Anzeichen dafür, dass bei der Analyse irgendwie gefehlt wurde. Um eine schneeweisse Cellulose zu erhalten, durchfeuchtet man den Filterinhalt mit 5 *cc* einer Auflösung von 0,002 *g* Chlorkalk in 100 *cc* 1 bis 3 procentiger Salzsäure und wäscht danach mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus.

Die Methode ist in gleicher Weise auf die in Alkohol-Aether löslichen Collodiumwollen anwendbar. Auch hier ist es zweckmässig, die Benutzung von Aceton beizubehalten und nicht etwa an dessen Stelle Alkohol-Aether zu setzen. Nach einem Versuch scheint es, dass auch solche Nitrirungsproducte, die weder in Aceton noch in Alkohol-Aether löslich sind, nach dieser Methode analysirt werden können. Doch erfolgt bei ihnen die Einwirkung der Aethylatacetonmischung nur sehr langsam und bedarf einiger Stunden, um vollständig zu sein.

Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind. Steigt der Cellulosegehalt nur auf etwa 0,85 %, so äussert sich dies schon an der Erschwerung der Löslichkeit in Aceton; das meiste löst sich auf, es bleiben aber Fasern, die nur aufquellen und als solche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 %, so bleibt schon ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst.

Zum mikrochemischen Nachweis von Gerbstoffen in Drogen empfiehlt L. Lutz[1]) eine Auflösung von 2 *g* Kupfervitriol in 50 *cc* Wasser, der man so viel Ammoniak zufügt, bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und die man schliesslich auf 100 *cc* bringt. In diese Flüssigkeit legt man Schnitte der Droge 3 bis 4 Stunden ein, wäscht sie dann sorgfältig mit Wasser ab und bettet sie in Glycerin, Balsam et cetera ein. Die Gerbstoffe sind tief braun, selbst braunschwarz gefärbt und so vorzüglich gekennzeichnet, dass die tanninhaltigen Zellen sehr leicht erkannt werden können.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Sandelholzölen. Das westindische oder falsche Sandelholzöl[2]) hat Deussen[3]) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Das vom Verfasser untersuchte Oel zeigte bei 0° C. ein specifisches Gewicht von 0,962 und bei 20° C. eine Rechtsdrehung von + 27,18°. Nach den Untersuchungsresultaten des Ver-

[1]) Bull. des scienc. pharm. 1899, S. 60; durch Pharm Centralhalle **41**, **194**.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 533.

[3]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **54**, 708.

fassers besteht das falsche Sandelholzöl im wesentlichen aus einem Sesquiterpen und dem zugehörigen Alkohol. Das Terpen wurde durch Lösen des Oeles in dem doppelten Volumen Aether und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in diese Lösung erhalten; es stellte nach dem Entfernen des anhaftenden Oeles und Umkrystallisiren aus Eisessig weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118° C. dar, die eine specifische Drehung von — 36,65° zeigten. Das Dichlorhydrat dieses Terpens stimmt demnach mit dem von Wallach erhaltenen Cadinendichlorhydrat überein. Auch das vom Verfasser dargestellte Dibromhydrat und Dijodhydrat zeigte eine ähnliche Uebereinstimmung mit den Wallach'schen Cadinenpräparaten. Das Sesquiterpen des westindischen Sandelholzöles wäre demnach als Cadinen anzusprechen. Auffallend ist, dass das Oel und somit auch das darin enthaltene Sesquiterpen rechtsdrehend sind, während dem Cadinen eine starke Linksdrehung eigenthümlich ist. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens kann man nach Deussen annehmen, dass entweder die übrigen Bestandtheile des Oeles so stark rechtsdrehend sind, dass sie die Linksdrehung des Cadinens überwiegen, oder das Sesquiterpen erleidet beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren eine Umlagerung in ein linksdrehendes Isomeres. Welche dieser Annahmen richtig ist, müssen weitere Versuche zeigen. Deussen gibt den Gehalt des westindischen Sandelholzöles an Cadinen auf etwa 16—17 % an.

Das echte oder ostindische Sandelholzöl[1]) hat Guerbet[2]) untersucht. Der Verfasser gibt für das von ihm untersuchte Oel ein specifisches Gewicht von 0,9764 bei 0° C. und eine Linksdrehung von — 21° bei 20° C. an. Guerbet isolirte aus dem echten Sandelholzöle:

Zwei Sesquiterpene der Formel $C_{15}H_{24}$, die er als α- und β-Santalen bezeichnet, beide Terpene sind geruchlose, linksdrehende Flüssigkeiten; während das α-Santalen bei 252° C. siedet, liegt der Siedepunkt des β-Santalens bei 261° C.

Die diesen Terpenen entsprechenden Alkohole von der Formel $C_{15}H_{25}OH$ nennt der Verfasser α- und β-Santalol, sie sind bisher nur mit einander gemischt als linksdrehende Flüssigkeit erhalten worden.

Das Oxydationsproduct dieser Alkohole ergibt einen Aldehyd von der Formel $C_{15}H_{24}O$, den der Verfasser Santalal nennt, und welcher eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem, stechendem Geruche dar-

[1]) Diese Zeitschrift 88, 530.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 54, 708.

Die Methode ist in gleicher Weise auf die in Alkohol-Aether löslichen Collodiumwollen anwendbar. Auch hier ist es zweckmässig, die Benutzung von Aceton beizubehalten und nicht etwa an dessen Stelle Alkohol-Aether zu setzen. Nach einem Versuch scheint es, dass auch solche Nitrirungsproducte, die weder in Aceton noch in Alkohol-Aether löslich sind, nach dieser Methode analysirt werden können. Doch erfolgt bei ihnen die Einwirkung der Aethylatacetonmischung nur sehr langsam und bedarf einiger Stunden, um vollständig zu sein.

Eine in Aceton vollständig lösliche Nitrocellulose kann nur solche Spuren von Cellulose enthalten, die kaum einer analytischen Bestimmung fähig sind. Steigt der Cellulosegehalt nur auf etwa 0,85 %, so äussert sich dies schon an der Erschwerung der Löslichkeit in Aceton; das meiste löst sich auf, es bleiben aber Fasern, die nur aufquellen und als solche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beträgt der Cellulosegehalt 5 bis 10 %, so bleibt schon ein bedeutender Theil der Nitrocellulose ungelöst.

Zum mikrochemischen Nachweis von Gerbstoffen in Drogen empfiehlt L. Lutz[1]) eine Auflösung von 2 *g* Kupfervitriol in 50 *cc* Wasser, der man so viel Ammoniak zufügt, bis der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und die man schliesslich auf 100 *cc* bringt. In diese Flüssigkeit legt man Schnitte der Droge 3 bis 4 Stunden ein, wäscht sie dann sorgfältig mit Wasser ab und bettet sie in Glycerin, Balsam et cetera ein. Die Gerbstoffe sind tief braun, selbst braunschwarz gefärbt und so vorzüglich gekennzeichnet, dass die tanninhaltigen Zellen sehr leicht erkannt werden können.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Sandelholzölen. Das westindische oder falsche Sandelholzöl[2]) hat Deussen[3]) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Das vom Verfasser untersuchte Oel zeigte bei 0° C. ein specifisches Gewicht von 0,962 und bei 20° C. eine Rechtsdrehung von + 27,18°. Nach den Untersuchungsresultaten des Ver-

[1]) Bull. des scienc. pharm. 1899, S. 60; durch Pharm. Centralhalle **41**, 194.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 533.

[3]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apoth.-Ver. **54**, 708.

fassers besteht das falsche Sandelholzöl im wesentlichen aus einem Sesquiterpen und dem zugehörigen Alkohol. Das Terpen wurde durch Lösen des Oeles in dem doppelten Volumen Aether und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in diese Lösung erhalten; es stellte nach dem Entfernen des anhaftenden Oeles und Umkrystallisiren aus Eisessig weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118° C. dar, die eine specifische Drehung von — 36,65° zeigten. Das Dichlorhydrat dieses Terpens stimmt demnach mit dem von Wallach erhaltenen Cadinendichlorhydrat überein. Auch das vom Verfasser dargestellte Dibromhydrat und Dijodhydrat zeigte eine ähnliche Uebereinstimmung mit den Wallach'schen Cadinenpräparaten. Das Sesquiterpen des westindischen Sandelholzöles wäre demnach als Cadinen anzusprechen. Auffallend ist, dass das Oel und somit auch das darin enthaltene Sesquiterpen rechtsdrehend sind, während dem Cadinen eine starke Linksdrehung eigenthümlich ist. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens kann man nach Deussen annehmen, dass entweder die übrigen Bestandtheile des Oeles so stark rechtsdrehend sind, dass sie die Linksdrehung des Cadinens überwiegen, oder das Sesquiterpen erleidet beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren eine Umlagerung in ein linksdrehendes Isomeres. Welche dieser Annahmen richtig ist, müssen weitere Versuche zeigen. Deussen gibt den Gehalt des westindischen Sandelholzöles an Cadinen auf etwa 16—17 % an.

Das echte oder ostindische Sandelholzöl[1]) hat Guerbet[2]) untersucht. Der Verfasser gibt für das von ihm untersuchte Oel ein specifisches Gewicht von 0,9764 bei 0° C. und eine Linksdrehung von — 21° bei 20° C. an. Guerbet isolirte aus dem echten Sandelholzöle:

Zwei Sesquiterpene der Formel $C_{15}H_{24}$, die er als α- und β-Santalen bezeichnet, beide Terpene sind geruchlose, linksdrehende Flüssigkeiten; während das α-Santalen bei 252° C. siedet, liegt der Siedepunkt des β-Santalens bei 261° C.

Die diesen Terpenen entsprechenden Alkohole von der Formel $C_{15}H_{25}OH$ nennt der Verfasser α- und β-Santalol, sie sind bisher nur mit einander gemischt als linksdrehende Flüssigkeit erhalten worden.

Das Oxydationsproduct dieser Alkohole ergibt einen Aldehyd von der Formel $C_{15}H_{24}O$, den der Verfasser Santalal nennt, und welcher eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem, stechendem Geruche dar-

---

1) Diese Zeitschrift 38, 530.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 54, 708.

stellt, unter 40 *mm* Druck bei 180° C. siedet und ein krystallinisches Semicarbazon vom Schmelzpunkt 212° C. liefert.

Die Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$, welche auch bei der Oxydation des Santalols entsteht, stellt eine unter 20 *mm* Druck bei 210—212° C. siedende Flüssigkeit von schwach sauren Eigenschaften dar, welche mit Basen krystallisirende Salze liefert.

Die Teresantalsäure ist ein fester Körper, der aus alkoholischer Lösung in langen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 157° C. krystallisirt Aus einem Gemische der Santal- und Teresantalsäure lässt sich die letztere bei der Destillation im Dampfstrom übertreiben, während Santalsäure zurückbleibt.

Schliesslich hat der Verfasser noch kleine Mengen sehr flüchtiger Körper (etwa 0,2—0,3 %), die er als die Geruchsträger in dem Oele ansieht, isolirt.

Zur Prüfung von Oleum Santali gibt das D. A. B. IV an, dass sich das Oel bei 20° C. klar in 5 Theilen verdünntem Weingeist lösen soll. E. Merck[1]) bemerkt zu dieser Prüfungsvorschrift, dass sie wahrscheinlich aus dem Ergänzungsbuche des deutschen Apothekervereins in das D. A. B. IV übergegangen sei; während nun das Ergänzungsbuch einen Weingeist von 70 Volumprocenten zum Lösen des Sandelholzöles vorschreibt, lässt das D. A. B. IV verdünnten Weingeist von 68 bis 69 Volumprocenten verwenden. Merck hat festgestellt, dass die zulässige Schwankung im specifischen Gewicht des verdünnten Weingeistes bei der Lösungsprobe des Sandelöles eine Temperaturdifferenz von etwa 10° C. bedingt und dass deshalb die Anforderung des D. A. B. IV nicht genau genug angegeben ist. Der Verfasser verlangt bei der zulässigen Schwankung im Alkoholgehalt des verdünnten Weingeistes eine Lösungstemperatur von 20—30° C. bei der Prüfung des Sandelöles.

Eine charakteristische Reaction für Apiol führt man nach A. Jorissen[2]) in folgender Weise aus:

Zu einer verdünnten alkoholischen Apiollösung fügt man Chlorwasser bis zur Trübung der Flüssigkeit und dann einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, wodurch die Mischung eine prächtige, rothe Färbung annimmt, die bald verschwindet. Sie ist sehr schön und intensiv beim reinen Apiol, viel schwächer aber bei gefälschten Producten.

---

1) Bericht über das Jahr 1900, S. 35.

2) Pharm. Centralhalle **41**, 785.

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Ueber die gerichtliche Chemie des Sulfonals hat C. Kippenberger auf der 17. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Speyer[1]) einen Vortrag gehalten, in dem er, nach einleitenden Worten über die bisher angewandten Methoden zum Nachweis des Sulfonals, empfiehlt, dieses und die anderen nicht mit Hülfe von Alkaloiden hergestellten neueren Arzneimittel von den Glykosiden und Alkaloiden bei der Untersuchung von Leichentheilen durch eine besondere Ausschüttelung zu trennen. Auf Grund von Versuchen hält er das Benzol dazu für am geeignetsten. Er gibt die folgende Arbeitsweise an: Die zu untersuchende Substanz, die möglichst trocken sein soll (weshalb Flüssigkeiten erst eingedampft werden müssen), wird mit Chloroform oder Benzol extrahirt. Dann wird filtrirt und das Filtrat destillirt. Aus dem Destillationsrückstand werden Fett, Farbstoffe und Verunreinigungen mit Petroläther in kleinen Mengen ausgezogen, worauf das Sulfonal als reiner, schneeweisser Körper zurückbleibt. Zur Trennung von etwa vorhandenem Cholesterin oder Xanthinkörpern wird der oben erhaltene Rückstand noch einmal in Wasser gelöst und das Sulfonal mit Benzol oder Chloroform daraus isolirt. Befinden sich einzelne Theile des Untersuchungsmaterials schon in der Zersetzung, so hält es Kippenberger für rathsam, das Sulfonal mittelst Gerbsäure, in welcher es in Lösung bleibt, daraus zu entfernen und dann mit Chloroform auszuschütteln. Zur Trennung des Sulfonals von Alkaloiden werden letztere am besten aus saurer Lösung mit Jodjodkalium abgeschieden.

Dann bespricht Kippenberger ausführlich die für Sulfonal charakteristischen Reactionen. Er erwähnt dabei ausser den Reactionen von Vulpius[2]), Ritsert[2]) und Schwarz[2]) noch die Vorschläge von Unger[3]), wonach beim Erhitzen von Sulfonal mit Milchsäure ein leichter Buttersäuregeruch auftritt, von Wefers-Bettink[4]), nach dem

[1]) Siehe Bericht über diese Versammlung S. 43; Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel etc. 1899, Heft 1.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 665.

[3]) Pharm. Centralhalle **30**, 41.

[4]) Chemiker-Zeitung **13**, R. 289.

beim Erhitzen von Sulfonal und Eisenpulver ein knoblauchartiger Geruch entsteht (Kippenberger erhielt eine analoge Reaction beim Erhitzen mit Magnesiumpulver) und von Strobel[1]), nach dem Sulfonal beim Erhitzen mit Zinkchlorid Mercaptan liefert.

Der Verfasser hat constatirt, dass in allen den genannten Fällen unangenehm riechende Körper entstehen, doch sind sie nicht in allen Fällen (sicher nicht beim Erhitzen mit Eisen, Magnesium oder Mangansuperoxyd) Mercaptan. Behandelt man Sulfonal mit wenig Wasser und Natriummetall, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Ansäuern Schwefelwasserstoff entwickelt. Schliesslich gibt er die Resultate von ihm angestellter Thierversuche wieder. Nach denselben lässt sich das Sulfonal hauptsächlich im Magen und spurenweise auch in der Leber nachweisen, gar nicht dagegen im Blut, im Herz und im Koth. Aus 20 Liter Urin von Personen, die Sulfonal eingenommen hatten, konnte Kippenberger nur Spuren desselben isoliren.

Auch D. Vitali[2]) hat in einer längeren Arbeit, in der er erst die physiologischen Wirkungen des Sulfonals bespricht, ein Verfahren zum Nachweis desselben in Vergiftungsfällen angegeben. Bei Anwesenheit von organischen Substanzen wird das zur Trockene eingedampfte Gemenge dreimal mit dem doppelten Quantum Alkohols (von 90 Vol. %) aufgenommen. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Alkohol abdestillirt; dann wird sofort wieder filtrirt und das Filtrat, nachdem es mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt ist, dreimal mit dem dreifachen Volumen Aether ausgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Sulfonal verbleibt, sobald der Aether verdunstet ist, ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welcher sich durch Umkrystallisiren leicht in der für Sulfonal charakteristischen, dendritischen Krystallform erhalten lässt.

Als Reactionen für den Nachweis sehr geringer Mengen Sulfonal, bis zu 1 Milligramm, führt Vitali folgende an. Die zu untersuchende Flüssigkeit färbt sich bei der Anwesenheit desselben, wenn sie mit Kalilauge erhitzt wird, erst gelb, dann roth und entwickelt einen unangenehmen Geruch. Beim Abkühlen wird sie scharlachroth und auf Zusatz von Wasser unter Trübung blau. Bei nicht zu starkem Erwärmen ist auch das Filtrat blau. Versetzt man dasselbe mit Salzsäure, so scheidet sich Schwefel aus und die Flüssigkeit nimmt für kurze Zeit

[1]) Chem. Centralblatt **66**, II, 1088.

[2]) Boll. chim. farm. **39**, 461—64; durch Chem. Centralblatt **71**, II, 646.

eine violette Farbe an, während Schwefligsäureanhydrid entweicht. In diesem Filtrat können durch Eindampfen zur Trockene, Filtriren und Versetzen mit Salzsäure und Chlorbaryum Sulfate nachgewiesen werden.

Betreffs der näheren Vorschriften zur Erkennung geringer Mengen Sulfonal muss ich auf das Original verweisen. Vitali bemerkt noch, dass Sulfonal eben so schwer wie durch Reagentien durch Fäulniss angegriffen wird und selbst, wenn dieselbe vorgeschritten ist, noch unzersetzt nachgewiesen werden kann.

Nachweis von Bromoform in Vergiftungsfällen. A. Richaud[1]) empfiehlt das Verfahren, das A. Desgrez[2]) zum Nachweis von Chloroform, Bromoform und Chloral angibt, auch zum Nachweis und zur Bestimmung von Bromoform in Vergiftungsfällen. Das Bromoform wird von den etwa vorhandenen organischen Substanzen durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Bei längerem Erhitzen des Destillats mit Kalihydrat am Rückflusskühler bildet sich nach der von Desgrez angegebenen Reaction Bromkalium und dieses zeigt die Anwesenheit von Bromoform an und kann auch zur quantitativen Bestimmung desselben dienen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Tellurs. Alle Versuche, eine Zahl für das Atomgewicht des Tellurs zu finden, die, da dieses Element seinem chemischen Verhalten nach doch sicher in die Schwefelgruppe hineingehört, in das periodische System passt, haben bis jetzt noch zu keinem Resultate geführt. O. Steiner[3]) glaubt, dass die auf Analysen anorganischer Verbindungen des Tellurs basirenden Atomgewichtsbestimmungen der erforderlichen Genauigkeit entbehren, da bei ihnen das dem Tellur wahrscheinlich anhaftende fremde Element nicht entfernt würde. Er hat daher seiner Arbeit über diesen Gegenstand eine organische Verbindung, nämlich das Diphenyltellurid, zu Grunde gelegt. Krafft und Lyons[4]) hatten nämlich nachgewiesen, dass das Tellur, wie Schwefel und Selen,

---

[1]) J. Pharm. Chim. (6) 9, 232—36, 1/3; durch Chem. Centralblatt 70, I, 860.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 38, 457.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 34, 570.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 27, 1772.

flüchtige aromatische Verbindungen liefert. Das Diphenyltellurid von der Formel $(C_6H_5)_2Te$ ist eine solche und wird aus Quecksilberdiphenyl und reinem Tellur gewonnen. Es bildet sich nach der folgenden Gleichung: $(C_6H_5)_2Hg + 2\,Te = (C_6H_5)_2Te + HgTe$. Das Tellur hatte Steiner von Kahlbaum bezogen, und es war von dieser Firma als so rein bezeichnet worden, dass sich in 8—10 *g* Verunreinigungen nicht nachweisen liessen; dargestellt war es durch Reduction ganz reiner, telluriger Säure nach einem besonderen Verfahren.

Zur Herstellung des Diphenyltellurids wurden 36,5 *g* des sehr fein gepulverten Tellurs mit 50 *g* reinen Quecksilberdiphenyls in mit Kohlendioxyd gefüllten Glasröhren 15 Stunden auf 220—230° erhitzt. Bezüglich des weiteren Verfahrens und der Reinigung des Endproductes verweise ich auf das Original. Es resultirte schliesslich ein schwach gelb gefärbtes Oel, das bei 10 *mm* Druck bei 174° sehr constant und im Vacuum bei 110—112° überdestillirte. Dasselbe hat Steiner der Elementaranalyse unterworfen, nachdem er noch vorher durch Berechnung constatirt hatte, dass eine Differenz von 0,1 % in der Kohlenstoffbestimmung bei der Atomgewichtszahl eine Differenz von 0,5 hervorruft. Es wurden im Ganzen 5 Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt, auf Grund deren sich, bei Annahme von C = 12,003 und H = 1,008, folgende Zahlen für das Atomgewicht des Tellurs ergaben:

126,1
126,7
126,4
126,2
126,6

Mittel 126,4

Diese Zahl würde unter der von Stas für das Atomgewicht des Jods angegebenen Zahl 126,86 (O = 16,00) liegen und somit in das periodische System hineinpassen.

Steiner nimmt aber keineswegs für seine Bestimmungen absolute Genauigkeit in Anspruch, doch glaubt er, den richtigen Weg angegeben zu haben, um die Frage, welches das richtige Atomgewicht des Tellurs ist, zu entscheiden, sei es, dass man zur Controle der von ihm gefundenen Zahl in dem Diphenyltellurid eine Tellurbestimmung nach Brauner ausführt, sei es, dass man statt des Diphenyltellurids das durch Krystallisation leichter zu reinigende Ditolyltellurid als Ausgangsmaterial wählt.



Ueber die Einwirkung von Brom und Kaliumpermanganat auf Citronensäure (Stahre's Reaction) und den Nachweis von Citronensäure in Milch.

Von

Alfred Wöhlk.

Bis vor wenigen Jahren gab es unter den verschiedenen Reactionen der Citronensäure besonders eine charakteristische und leicht ausführbare, diejenige nämlich, die auf den eigenthümlichen Lösungsverhältnissen des citronensauren Kalks und dessen Uebergang vom amorphen, löslichen Zustand in den unlöslichen, krystallinischen beruht. Indessen erfordert diese Reaction, obwohl sehr charakteristisch, dass man eine merkbare, aber dennoch geringe Menge Citronensäure in Lösung hat, und auch einige andere organische Säuren bilden Kalksalze, die vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen können.

Es erregte daher besonderes Interesse, als im Jahre 1895 [1]) eine Mittheilung von Stahre veröffentlicht wurde, bezüglich einer sehr feinen Reaction der Citronensäure. Diese Reaction beruht darauf, dass Citronensäure nach Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Bromwasser eine in Aether lösliche, weisse Ausscheidung gibt. Da nun Citronensäure durch Oxydation in Aceton übergeht, nimmt Stahre an, dass die Reaction darauf beruht, dass das Kaliumpermanganat die Citronensäure zu Aceton oxydirt, und dass letzteres darauf vom Bromwasser in ein bromsubstituirtes Aceton umgewandelt wird. Uebrigens untersuchte Stahre nur die Feinheit der Reaction ohne näher auf die quantitative Bestimmung des Reactionsproductes oder auf die Processe, die während der Reaction verlaufen mögen und die beim ersten Blick ziemlich complicirt erscheinen, einzugehen.

---

1) Diese Zeitschrift **36**, 195; Nordisk Farm. Tidsskrift **2**, 141.

Als ich indessen während der vorläufigen Versuche beobachtete, dass Bromwasser eine Acetonlösung nicht beeinflusst, erschien mir die Auffassung Stahre's unrichtig. Aus diesem Grund bin ich auf die Untersuchung der näheren Verhältnisse dieser Reaction eingegangen.

Die Einwirkung von Brom auf Citronensäure.

Cloëz[1]) gibt nur an, dass Brom weder im Sonnenlicht noch bei 100° auf Citronensäure einwirkt.

Stahre findet, dass, wenn man eine Portion Bromwasser und eine gleiche Menge desselben, die ein wenig Citronensäure in Lösung enthält, auf dem Wasserbade bis zur Farblosigkeit eindampft, dann die Citronensäurelösung mit Silbernitrat einen weit grösseren Niederschlag von Bromsilber gibt als die andere Flüssigkeit. Unter den gleichen Versuchsbedingungen gelangte ich zu demselben Resultate wie Stahre, beobachtete aber ausserdem, dass die Citronensäurelösung bei circa 35° opalisirend und undurchsichtig wurde, klar aber wieder, ehe die Temperatur auf 75° gelangte. Dies deutet offenbar auf eine Umwandlung der Citronensäure hin.[2])

Um nun zu untersuchen, worauf diese Umwandlung beruhen könnte, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei denen ich Bromwasser oder Brom auf Citronensäure theils bei gewöhnlicher Temperatur theils bei Erhitzung in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade einwirken liess. Stets führte ich das zurückbleibende Brom durch Schütteln mit Quecksilber in Hg_2Br_2 über, wobei sich bei den in der Hitze angestellten Versuchen immer ein intensiver Bromoformgeruch bemerkbar machte.

Trotz sorgfältiger Fractionirung gelang es mir jedoch nur, ein paar Tropfen zu gewinnen. Bei der Destillation mehrerer Citronensäurelösungen mit Bromwasser, unter Anwendung von möglichst niedriger Temperatur, konnte ich in der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit weder Oxalsäure noch Essigsäure nachweisen. Die Möglichkeit der Bildung einer bromsubstituirten Säure blieb jedoch übrig. Es wurde

---

[1]) Liebigs Annalen **122**, 121.

[2]) Das angewandte Brom war schwefelsäurefrei. Nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium und nachfolgender Entfärbung mittelst Thiosulfats konnte ich keinen Geruch von Bromoform bemerken.

deshalb eine Citronensäurelösung längere Zeit unter wiederholtem Zusatz von frischem Bromwasser auf dem Wasserbade eingedampft. Schliesslich bildete sich eine Krystallmasse von anscheinend rhombischen Krystallen. Eine salpetersaure Lösung derselben wurde mit Silbernitrat gefällt, um noch vorhandenen Bromwasserstoff zu eliminiren. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit mit essigsaurem Natron essigsauer gemacht und mit Bleiacetat gefällt. Der entstandene amorphe Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet. Dieses Bleisalz gab nach Erhitzung mit Marmorkalk kein Bromcalcium. Beim Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates entstanden rhombische Krystalle, welche die gewöhnlichen Reactionen der Citronensäuren, sowie auch diejenige von Stahre zeigten.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass Brom unter den genannten Verhältnissen ohne Einwirkung auf Citronensäure bleibt. Die Trübung (sowie die erwähnte Bildung einer geringen Menge von Bromoform), die sich beim Erhitzen der Citronensäure mit Bromwasser bemerkbar macht, ist offenbar auf nicht nachweisbare Verunreinigungen des Broms oder der Citronensäure zurückzuführen.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Citronensäure.

Péan de Saint Gilles[1]) gibt an, dass eine mit Schwefelsäure versetzte Citronensäurelösung das Kaliumpermanganat nicht entfärbt, dass aber die Einwirkung bei 80° anfängt unter Bildung von Kohlensäure und Aceton. Fleischer[2]) konnte, wenn das Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Schwefelsäure mit Citronensäure versetzt wurde, keinen Acetongeruch wahrnehmen.

Die quantitativen Bestimmungen zeigten, dass Permanganat genau 4mal so viel Citronensäure bis zur Vollendung der Reaction erfordert als die gleiche Menge bei Anwesenheit von »Mineral«säuren. Phipson[3]) sagt, dass eine Lösung von freier Citronensäure bei einer Temperatur »ein wenig über Sommerwärme« mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, nicht aber Aceton gibt.

Meine Resultate stimmen nicht alle mit diesen Mittheilungen überein.

---

[1]) Jahresberichte 1858, S. 585.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 353.
[3]) Journal of the chemical Society **15**, 141 (1862).

Als ich indessen während der vorläufigen Versuche beobachtete, dass Bromwasser eine Acetonlösung nicht beeinflusst, erschien mir die Auffassung Stahre's unrichtig. Aus diesem Grund bin ich auf die Untersuchung der näheren Verhältnisse dieser Reaction eingegangen.

Die Einwirkung von Brom auf Citronensäure.

Cloëz[1]) gibt nur an, dass Brom weder im Sonnenlicht noch bei 100° auf Citronensäure einwirkt.

Stahre findet, dass, wenn man eine Portion Bromwasser und eine gleiche Menge desselben, die ein wenig Citronensäure in Lösung enthält, auf dem Wasserbade bis zur Farblosigkeit eindampft, dann die Citronensäurelösung mit Silbernitrat einen weit grösseren Niederschlag von Bromsilber gibt als die andere Flüssigkeit. Unter den gleichen Versuchsbedingungen gelangte ich zu demselben Resultate wie Stahre, beobachtete aber ausserdem, dass die Citronensäurelösung bei circa 35° opalisirend und undurchsichtig wurde, klar aber wieder, ehe die Temperatur auf 75° gelangte. Dies deutet offenbar auf eine Umwandlung der Citronensäure hin.[2])

Um nun zu untersuchen, worauf diese Umwandlung beruhen könnte, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei denen ich Bromwasser oder Brom auf Citronensäure theils bei gewöhnlicher Temperatur theils bei Erhitzung in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade einwirken liess. Stets führte ich das zurückbleibende Brom durch Schütteln mit Quecksilber in Hg_2Br_2 über, wobei sich bei den in der Hitze angestellten Versuchen immer ein intensiver Bromoformgeruch bemerkbar machte.

Trotz sorgfältiger Fractionirung gelang es mir jedoch nur, ein paar Tropfen zu gewinnen. Bei der Destillation mehrerer Citronensäurelösungen mit Bromwasser, unter Anwendung von möglichst niedriger Temperatur, konnte ich in der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit weder Oxalsäure noch Essigsäure nachweisen. Die Möglichkeit der Bildung einer bromsubstituirten Säure blieb jedoch übrig. Es wurde

---

[1]) Liebigs Annalen **122**, 121.

[2]) Das angewandte Brom war schwefelsäurefrei. Nach Zusatz von überschüssigem Jodkalium und nachfolgender Entfärbung mittelst Thiosulfats konnte ich keinen Geruch von Bromoform bemerken.

deshalb eine Citronensäurelösung längere Zeit unter wiederholtem Zusatz von frischem Bromwasser auf dem Wasserbade eingedampft. Schliesslich bildete sich eine Krystallmasse von anscheinend rhombischen Krystallen. Eine salpetersaure Lösung derselben wurde mit Silbernitrat gefällt, um noch vorhandenen Bromwasserstoff zu eliminiren. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit mit essigsaurem Natron essigsauer gemacht und mit Bleiacetat gefällt. Der entstandene amorphe Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet. Dieses Bleisalz gab nach Erhitzung mit Marmorkalk kein Bromcalcium. Beim Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates entstanden rhombische Krystalle, welche die gewöhnlichen Reactionen der Citronensäuren, sowie auch diejenige von Stahre zeigten.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass Brom unter den genannten Verhältnissen ohne Einwirkung auf Citronensäure bleibt. Die Trübung (sowie die erwähnte Bildung einer geringen Menge von Bromoform), die sich beim Erhitzen der Citronensäure mit Bromwasser bemerkbar macht, ist offenbar auf nicht nachweisbare Verunreinigungen des Broms oder der Citronensäure zurückzuführen.

Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Citronensäure.

Péan de Saint Gilles[1]) gibt an, dass eine mit Schwefelsäure versetzte Citronensäurelösung das Kaliumpermanganat nicht entfärbt, dass aber die Einwirkung bei 80° anfängt unter Bildung von Kohlensäure und Aceton. Fleischer[2]) konnte, wenn das Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Schwefelsäure mit Citronensäure versetzt wurde, keinen Acetongeruch wahrnehmen.

Die quantitativen Bestimmungen zeigten, dass Permanganat genau 4 mal so viel Citronensäure bis zur Vollendung der Reaction erfordert als die gleiche Menge bei Anwesenheit von »Mineral«säuren. Phipson[3]) sagt, dass eine Lösung von freier Citronensäure bei einer Temperatur »ein wenig über Sommerwärme« mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, nicht aber Aceton gibt.

Meine Resultate stimmen nicht alle mit diesen Mittheilungen überein.

---

1) Jahresberichte 1858, S. 585.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 5, 353.
3) Journal of the chemical Society 15, 141 (1862).

Versetzt man bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch schwache Citronensäurelösung mit einer nicht allzu grossen Menge $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat, so wird die Flüssigkeit unter Kohlensäure- und Wärmeentwicklung allmählich hell gelbbraun oder völlig entfärbt. Fügt man vor dem Zusatz von Kaliumpermanganat 1 % Schwefelsäure oder mehr hinzu, so tritt die Farbenveränderung, also die Oxydation, später und beinahe momentan ein. Bei höherer Temperatur, das heisst 30—80° tritt die Reaction viel rascher ein. Die Reaction Stabre's beruht nun, wie ich später zeigen werde, nicht auf der Bildung von Aceton, so dass ein directer experimenteller Beweis für die Bildung desselben geführt werden muss.

Um diese Fragen zu entscheiden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, von denen ich nur die folgenden erwähne:

1. 5 *g* Citronensäure wurden bei circa 30° mit so viel Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass eine gelbbraune Lösung entstand, ohne dass jedoch Mangansuperoxydhydrat ausgeschieden wurde. Mit essigsaurem Kalk trat keine Trübung ein; es war somit keine Oxalsäure gebildet worden.

2. 5 *g* Citronensäure versetzte ich mit so viel Kaliumpermanganatlösung, dass eine reichliche Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat eintrat. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, erhitzt und filtrirt. Beim Versetzen des Filtrates mit Essigsäure und essigsaurem Kalk trat ein geringer, bräunlicher Niederschlag auf. Dieser wurde wiederum mit Natriumcarbonat zersetzt, und eine ausgeschiedene geringe Menge von Mangansuperoxydhydrat entfernt. Das Filtrat zeigte die Reaction der Oxalsäure.

3. 5 *g* Citronensäure wurden zunächst genau derselben Behandlung, wie unter »2« erwähnt, unterworfen. Nach zwei Tagen zeigte die Flüssigkeit einen deutlichen Acetongeruch.

4. Ich prüfte das Zustandekommen der nach folgender Gleichung verlaufenden Reaction:

$$6\,KMnO_4 + 21\,C_6H_8O_7 = 2\,(C_6H_5K_3O_7) + 2\left[(C_6H_5O_7)_2\overset{II}{Mn_3}\right] + 15\,C_3H_6O + 45\,CO_2 + 24\,H_2O.$$

Es wurde $^1/_{300}$ der berechneten Menge angewandt, und zwar dermaassen, dass die Reactionsmischung circa 250 *cc* ausmachte. Als die Reaction unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung und im Laufe kurzer Zeit verlief, schien mir eine Abkühlung zweckmässig. Es ent-

stand eine helle, gelbbraune Lösung von angenehmem Acetongeruch. Erst später trat mit essigsaurem Kalk ein geringer Niederschlag ein. Beim Abdestilliren einiger Cubikcentimeter und nachfolgender Versetzung des Destillates mit Natron und Jod-Jodkalium, trat eine intensive Jodoformbildung ein. Dies deutet auf die Anwesenheit von Aceton hin.

5. Ich versuchte hier, ob die Reaction gemäss der Formel:

$$6\,KMnO_4 + 11\,C_6H_8O_7 = 2\,(C_6H_5K_3O_7) + 6\,MnO_2 + 9\,C_3H_6O + 27\,CO_2 + 12\,H_2O$$

auch mit $^1/_{150}$ der berechneten Menge eintreten würde. Das Volumen der Reactionsmischung war circa 300 *cc*. Es entstand eine klare, gelbbraune Lösung, die einen angenehmen Acetongeruch besass und nach einigen Tagen eine nur schwache Oxalsäurereaction zeigte. Am Boden des Kolbens sassen einige schön entwickelte Prismen von Manganooxalat.[1]) Bei der Destillation der Lösung liess sich leicht mittelst Natrons und Jod-Jodkaliums Aceton nachweisen.

6. Da nun Acetondicarbonsäure und ihre Salze der Angabe nach beim Erhitzen und in alkalischer Lösung unbeständig sein sollen, durfte ich der unter »4« und »5« genannten Jodoformbildung keine allzu grosse Bedeutung zuschreiben. Ich versetzte deshalb eine 2procentige Citronensäurelösung von 15° mit einer nicht zu grossen Menge Permanganat, bis die Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe angenommen hatte. Dann wurde mit Natron übersättigt und schleunigst und klar filtrirt. Im Filtrate trat mit Jod-Jodkalium sofort eine reichliche Jodoformausscheidung auf.

7. Den vorhergehenden Versuchen zufolge müsste man durchaus der Ansicht werden, dass Aceton bei der primären Oxydation der Citronensäure mit Permanganat entsteht, und dass der experimentelle Beweis dafür mit dem Versuche »6« gegeben wäre.

Da ich indessen später im Laufe dieser Arbeit aus anderen Gründen Acetondicarbonsäure darstellen musste, untersuchte ich auch die Einwirkung von Jod-Jodkalium hierauf.

Beim Lösen trockener Acetondicarbonsäure in Wasser, mit reichlichem Eis gemischt, und nachfolgender Uebersättigung mit Natron, trat mit einigen Tropfen Jod-Jodkaliumlösung keine Ausscheidung auf;

---

[1]) Denigès (Comptes rendus **130**, 32) findet dasselbe beim Versetzen einer starken Permanganatlösung mit starker Citronensäurelösung.

fügte man dagegen 1—2 *cc* von letztgenanntem Reagens hinzu, so bildete sich ein bedeutender Niederschlag von Jodoform. Es schien also die Acetondicarbonsäure schon bei 0° in Aceton und Kohlensäure überzugehen.

8. Zu 6 *cc* einer 2procentigen Citronensäurelösung setzte ich verdünnte Schwefelsäure und erhitzte die Mischung bis zum Sieden, wonach ich mit einer beliebigen, hier etwa $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung titrirte, bis eine bleibende rothe Färbung eintrat. Es wurden 64 *cc* Permanganatlösung verbraucht. Der Oxydationsprocess verläuft anfangs schnell, später ziemlich langsam; die Ursache dafür ist sicher darin zu suchen, dass zwei Oxydationsprocesse stattfinden.

Beim primären geht die Citronensäure in Acetondicarbonsäure, Kohlensäure und Wasser über.

$$C_6H_8O_7 + O = C_5H_6O_5 + CO_2 + H_2O.$$

Die unbeständige Acetondicarbonsäure wird in Aceton und Kohlensäure gespalten

$$C_5H_6O_5 = C_3H_6O + 2CO_2,$$

wonach beim secundären Oxydationsprocess das Aceton in Essigsäure und Ameisensäure weiter gespalten wird.

$$C_3H_6O + 3O = C_2H_4O_2 + CH_2O_2.$$

Werden 6 *cc* obengenannter Citronensäurelösung beinahe zum Sieden erhitzt und mit obengenannter Permanganatlösung ohne Säurezusatz titrirt, so werden 15,8 *cc* derselben verbraucht, bis sich das Mangansuperoxydhydrat ausscheidet. — Dieses Resultat stimmt also mit dem erwähnten von Fleischer gut überein. Dagegen geht aus den übrigen Versuchen hervor, dass die anderen Autoren Unrecht haben. Besonders im Gegensatz zu Phipson muss ich behaupten, dass bei gewöhnlicher Temperatur gerade Aceton (als Spaltungsproduct der Acetondicarbonsäure) gebildet wird, während die Bildung von Oxalsäure unter den von mir genannten Versuchsbedingungen nur beim secundären Oxydationsprocesse oder bei überschüssigem Kaliumpermanganat stattfindet.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat und Brom auf Citronensäure.

Wie Stahre bemerkt und wie auch allgemein bekannt, entsteht durch Oxydation der Citronensäure Aceton. Er vermuthet deshalb, dass die vom ihm angegebene Citronensäurereaction auf der Bildung irgend eines bromsubstituirten Acetons beruht. Um dies klar zu stellen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche die Vermuthung

Stahre's bezüglich der Bildung eines Bromacetons bestätigten, während es sich zugleich zeigte, dass die Entstehung dieses Körpers auf der Einwirkung des Broms auf Acetondicarbonsäure (ein Oxydationsproduct der Citronensäure mittelst Kaliumpermanganats) nicht auf Aceton beruht.

Stahre führt die Reaction in der Weise aus, dass er zu 1 Centigramm Citronensäure in 1 *cc* Wasser einige Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat unter schwacher Erhitzung hinzufügt, wonach 3—5 Tropfen gesättigten Bromwassers eine weisse Ausscheidung hervorrufen. Stahre gibt ferner an, dass die Reaction auch in der Weise ausgeführt werden kann, dass zunächst Bromwasser und dann Kaliumpermanganat zugesetzt wird (es entsteht jedoch leicht hierbei ein Niederschlag von Manganšuperoxydhydrat); in diesem Falle verbraucht er aber eine geringere Menge Kaliumpermanganat. Dies stimmt mit meinen Versuchen nicht überein, und ich bin auch nicht im Stande theoretisch zu begründen, weshalb in letzterem Fall weniger Permanganat erfordert wird als im ersteren.

Ich muss aber mit Stahre gestehen, dass die Reaction, in diesen zwei verschiedenen Weisen ausgeführt, durchaus nicht quantitativ ist, indem sowohl die Verdünnung als auch die Temperatur und die Brommenge entscheidend sind. Dagegen zeigen meine Versuche, dass, wenn man einer Citronensäurelösung zunächst Bromwasser und dann Kaliumpermanganat hinzufügt, bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich Pentabromaceton, bei höherer Temperatur (45—60°) wesentlich Bromoform entsteht.

Die Untersuchung der weissen Ausscheidung.

10 *g* Citronensäure in 100 *cc* Wasser gelöst wurden allmählich mit 135 *cc* Kaliumpermanganatlösung (1 *cc* = 0,0047 *g* disponiblem Sauerstoff) versetzt, wobei zuletzt eine schwach gelbbraune Flüssigkeit entstand. Hierzu setzte ich portionenweise im Ganzen circa 700 *cc* frisches Bromwasser, wobei eine merkbare Kohlensäureentwicklung wieder auftrat. Die Flüssigkeit blieb schwach gelb von Brom. Der ausgeschiedene, schwammige, anscheinend amorphe Stoff wurde nach Auswaschen in Aether gelöst, bei dessen spontaner Verdampfung zolllange, beinahe farblose Nadeln (Schmelzpunkt 73°) zurückblieben.[1]

[1] Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mittelst corrigirten Thermometers in Roth's Apparat ausgeführt.

Um genügendes Material zur quantitativen Analyse zu bekommen, musste die oben genannte Darstellung wiederholt werden.

Bei einer anderen gleichzeitig ausgeführten Darstellung wurden 10 *g* Citronensäure in 200 *cc* Bromwasser gelöst, dann allmählich 135 *cc* Kaliumpermanganatlösung und schliesslich wiederum 450 *cc* Bromwasser hinzugefügt. Der aus der Aetherlösung ausgeschiedene Körper war gelblich und hatte seinen Schmelzpunkt bei 72°. Beim Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist entstand ein reines, weisses Product mit dem Schmelzpunkte 73°.

Die Brombestimmungen wurden so ausgeführt:

Der getrocknete, fein geriebene und mit halogenfreiem Marmorkalk gemischte Stoff wurde in einem langen, schmalen Verbrennungsrohr in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt.

Nach Lösung des Kalkes in überschüssiger, verdünnter Salpetersäure, wobei fast gar keine Kohle zurückblieb, wurde die Brommenge mittelst einer Silbernitratlösung (1 *cc* = 0,010529 *g* Ag) nach Volhard titrirt.

Präparat No.	Schmelz-punkt	Angewandte Menge in *g*	Verbrauchte Silbernitratlösung in *cc*	Gefundene Brommenge in Procenten
I. Auskrystallisirt aus Aether. Umkrystallisirt aus Weingeist	73°	0,334	37,78	88,22
II. Umkrystallisirt aus schwachem Weingeist	72°	0,422	47,56	87,91
III. Auskrystallisirt aus Aether. Nicht umkrystallisirt . .	unbek.	0,453	50,78	87,43

Pentabromaceton (Schmelzpunkt 73°) enthält 88,33 % Br
Tetrabromaceton (« 42°) « 85,56 « «.

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden durch Verbrennung des fein geriebenen Stoffes mit sorgfältig ausgeglühtem Bleichromat ausgeführt. Die erste Analyse misslang, weil die Erhitzung nicht mit genügender Vorsicht ausgeführt wurde. Es war nämlich eine solche hier, wo der Stoff 88 % Br enthält und äusserst leicht beim Erhitzen zersetzt wird, besonders nothwendig.

Analyse:

A. (misslang).

B. 1,439 *g* (Schmelzpunkt 73°) gaben 0,446 *g* CO_2, woraus sich berechnet 8,45 % C.

C. 1,185 *g* (Schmelzpunkt 73°) gaben 0,349 *g* CO_2, woraus sich berechnet 8,03 % C.

Pentabromaceton enthält 7,95 % C.
Tetrabromaceton » 9,62 » »

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die bei der Reaction Stahre's entstandene weisse Ausscheidung aus Pentabromaceton besteht, wenn genügend viel Bromwasser angewandt wird. Die Präparate II und III hatten den Brombestimmungen nach einen geringen Gehalt von Tetrabromaceton. Uebrigens zeigt sich der Stoff völlig identisch mit Pentabromaceton nach Mulder.[1]

Es schien mir eigenthümlich, dass Hexabromaceton auch nicht dann entstand, wenn Brom in grossem Ueberschuss vorhanden war, obgleich eine derartige Bildung vorauszusehen war, wenn Aceton mit seiner gewöhnlichen Ketoformel $CH_3.CO.CH_3$ auftritt. Ich versuchte deshalb durch energische Einwirkung von flüssigem Brom auf Pentabromaceton, entweder nach der Reaction Stahre's oder nach der Methode Mulder's dargestellt, die Umwandlung desselben in Hexabromaceton. Ich gelangte aber wieder und wieder zum krystallinischen Pentabromaceton mit dem Schmelzpunkt 73°. Man kennt zwar Hexabromaceton, das entweder aus salzsaurem Triamidophenol[2]) und Bromwasser oder aus Bromanilsäure[3]) und Bromwasser dargestellt ist, kann aber hieraus nicht auf Functionsunterschiede der Wasserstoffatome des Acetons schliessen. Da nun das sechste Wasserstoffatom sich nicht direct substituiren lässt, scheint mir die Annahme berechtigt, dass die elektronegativen Bromsubstituenten das Aceton von der gewöhnlichen »Keto«form in die tautomere »Enol«form $CH_2 = C(OH) - CH_3$ überführen. Ich muss

1) Journ. f. prakt. Chemie **91**, 476, nämlich bei directer Einwirkung von Brom auf Aceton. Nur krystallisire ich das Product um durch Lösen in Alkohol und nachfolgenden Zusatz von warmem Wasser (60—80°), bis eine Trübung, die wiederum bei Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol verschwindet, eben eintritt. Bei langsamer Abkühlung scheiden sich zolllange, prachtvoll seidenglänzende Nadeln von reinem Pentabromaceton, Schmelzpunkt 73°, aus.

2) Weidel und Gruber, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1145.

3) Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **20**, 2040.

jedoch gestehen, dass ich nicht im Stande bin, eine Enolreaction mit Eisenchlorid hervorzurufen, weder wenn das Pentabromaceton in Weingeist gelöst ist oder in Wasser aufgeschlämmt, noch wenn Pentabromaceton in Benzol gelöst mit einer absolut ätherischen Eisenchloridlösung versetzt wird.

Während ich im Vorhergehenden glaube dargethan zu haben, welches Reactionsproduct bei der Reaction Stahre's entsteht, bleibt noch die Frage übrig, worauf eigentlich die Reaction beruht und ob sie sich durch einfache chemische Gleichungen erklären lässt.

Die Aussage Stahre's: »Es ist bekannt, dass Aceton leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Citronensäure entsteht, und dass Aceton mit Brom bromsubstituirte Acetone bildet, die von Alkali unter Bildung von Bromoform zersetzt werden« genügt nicht, um die Bildung von Pentabromaceton zu erklären.

Ich suchte durch eine Reihe von Versuchen, von denen ich hier die wichtigsten erwähnen werde, der Sache auf den Grund zu gehen.

I.

1 *l* frisches Bromwasser wurde mit circa 3 *g* Aceton 3 Tage lang bei zerstreutem Tageslicht, darnach wiederum 3 Tage bei directem Sonnenlicht hingestellt; es entstand aber keine Ausscheidung. Beim Versetzen dieser Lösung mit Brom trat nach einigen Tagen eine deutliche, krystallinische Ausscheidung auf. Es nützt nichts, dass man dem Bromwasser einen bedeutenden Ueberschuss von Aceton zufügt, auch nicht, dass lösliche Bromide, zum Beispiel Bromkalium, vorhanden sind. Es geht hieraus hervor, dass die Bildung von Pentabromaceton nicht auf das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandene Aceton zurückzuführen ist.

II.

Cahours[1]) hat gefunden, dass citronensaures Kali mit Brom Bromoxaform, $C_3HBr_5O_2$, gibt, welches Mulder[2]) als identisch mit Pentabromaceton ansieht. Es schien deshalb die Möglichkeit vorhanden, dass die Reaction auf der Bildung von Aceton und Kalium- und

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique (3. série) **19**, 490.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **91**, 472.

Manganocitrat, welche Salze dann vom Brom weiter beeinflusst werden, beruht.

Werden 10 *cc* einer 3 procentigen Lösung von saurem, citronensaurem Kali nach und nach mit einer geringen Menge frischen Bromwassers versetzt, so entsteht auch beim Stehen eine weisse, mikrokrystallinische Ausscheidung eines Bromacetons. Fügt man dagegen der Lösung eine grössere Menge Bromwasser hinzu, so bekommt man ein schweres, stinkend riechendes Oel, das vielleicht aus Bromoform und irgend einem niedrigen Bromaceton besteht (Monobromaceton hat einen höchst unangenehmen, stechenden Geruch).

In gleicher Weise verhalten sich auch citronensaure Lösungen von Natrium-, Lithium-, Zink-, Mangan-, Cadmium- und Magnesium-Citrat. Etwas rascher scheint die Reaction zu verlaufen, wenn man ein wenig kohlensaures Manganoxydul in dem sauren citronensauren Kali löst. Die Art aber, in der das Bromaceton hier ausgeschieden wird, ist immer weit verschieden von der durchaus charakteristischen, in welcher die Reaction Stahre's stattfindet.

Versetzt man dagegen eine citronensaure Lösung von Kaliumcitrat mit Manganiacetat[1]), so bekommt man zunächst eine dunkelbraune, dann eine hellbraune oder farblose Flüssigkeit, die sofort und in der charakteristischen Weise mit Bromwasser Pentabromaceton ausscheidet. Da die Lösung unter Bildung von Manganosalz entfärbt wurde, muss das Manganiacetat eine oxydirende Wirkung ausgeübt haben, weshalb ich schliesse, dass die oxydirende Eigenschaft des Kaliumpermanganats bei der Reaction Stahre's eine entscheidende Rolle spielt.

III.

Nach dem letzten in II erwähnten Versuche schien es mir wünschenswerth, genauer zu untersuchen, wie sich die Hydroxyde $R(OH)_3$ oder die Acetate $R(CH_3COO)_3$ der Eisen-Aluminiumgruppe Citronensäurelösungen gegenüber verhalten.

Löst man 0,25 *g* Manganiacetat in 100 *cc* 0,2 procentiger Citronensäurelösung, so erhält man bald eine farblose Flüssigkeit, in welcher man die charakteristische Reaction mit Bromwasser hervorrufen kann.

---

[1]) Herr Professor Dr. phil. O. T. Christensen hatte die Freundlichkeit, mir einen Theil des von ihm dargestellten Manganiacetats zu überlassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

jedoch gestehen, dass ich nicht im Stande bin, eine Enolreaction mit Eisenchlorid hervorzurufen, weder wenn das Pentabromaceton in Weingeist gelöst ist oder in Wasser aufgeschlämmt, noch wenn Pentabromaceton in Benzol gelöst mit einer absolut ätherischen Eisenchloridlösung versetzt wird.

Während ich im Vorhergehenden glaube dargethan zu haben, welches Reactionsproduct bei der Reaction Stahre's entsteht, bleibt noch die Frage übrig, worauf eigentlich die Reaction beruht und ob sie sich durch einfache chemische Gleichungen erklären lässt.

Die Aussage Stahre's: »Es ist bekannt, dass Aceton leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Citronensäure entsteht, und dass Aceton mit Brom bromsubstituirte Acetone bildet, die von Alkali unter Bildung von Bromoform zersetzt werden« genügt nicht, um die Bildung von Pentabromaceton zu erklären.

Ich suchte durch eine Reihe von Versuchen, von denen ich hier die wichtigsten erwähnen werde, der Sache auf den Grund zu gehen.

I.

1 *l* frisches Bromwasser wurde mit circa 3 *g* Aceton 3 Tage lang bei zerstreutem Tageslicht, darnach wiederum 3 Tage bei directem Sonnenlicht hingestellt; es entstand aber keine Ausscheidung. Beim Versetzen dieser Lösung mit Brom trat nach einigen Tagen eine deutliche, krystallinische Ausscheidung auf. Es nützt nichts, dass man dem Bromwasser einen bedeutenden Ueberschuss von Aceton zufügt, auch nicht, dass lösliche Bromide, zum Beispiel Bromkalium, vorhanden sind. Es geht hieraus hervor, dass die Bildung von Pentabromaceton nicht auf das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandene Aceton zurückzuführen ist.

II.

Cahours[1]) hat gefunden, dass citronensaures Kali mit Brom Bromoxaform, $C_3HBr_5O_2$, gibt, welches Mulder[2]) als identisch mit Pentabromaceton ansieht. Es schien deshalb die Möglichkeit vorhanden, dass die Reaction auf der Bildung von Aceton und Kalium- und

---

1) Annales de Chimie et de Physique (3. série) **19**, 490.

2) Journ. f. prakt. Chemie **91**, 472.

Manganocitrat, welche Salze dann vom Brom weiter beeinflusst werden, beruht.

Werden 10 *cc* einer 3 procentigen Lösung von saurem, citronensaurem Kali nach und nach mit einer geringen Menge frischen Bromwassers versetzt, so entsteht auch beim Stehen eine weisse, mikrokrystallinische Ausscheidung eines Bromacetons. Fügt man dagegen der Lösung eine grössere Menge Bromwasser hinzu, so bekommt man ein schweres, stinkend riechendes Oel, das vielleicht aus Bromoform und irgend einem niedrigen Bromaceton besteht (Monobromaceton hat einen höchst unangenehmen, stechenden Geruch).

In gleicher Weise verhalten sich auch citronensaure Lösungen von Natrium-, Lithium-, Zink-, Mangan-, Cadmium- und Magnesium-Citrat. Etwas rascher scheint die Reaction zu verlaufen, wenn man ein wenig kohlensaures Manganoxydul in dem sauren citronensauren Kali löst. Die Art aber, in der das Bromaceton hier ausgeschieden wird, ist immer weit verschieden von der durchaus charakteristischen, in welcher die Reaction Stahre's stattfindet.

Versetzt man dagegen eine citronensaure Lösung von Kaliumcitrat mit Manganiacetat[1]), so bekommt man zunächst eine dunkelbraune, dann eine hellbraune oder farblose Flüssigkeit, die sofort und in der charakteristischen Weise mit Bromwasser Pentabromaceton ausscheidet. Da die Lösung unter Bildung von Manganosalz entfärbt wurde, muss das Manganiacetat eine oxydirende Wirkung ausgeübt haben, weshalb ich schliesse, dass die oxydirende Eigenschaft des Kaliumpermanganats bei der Reaction Stahre's eine entscheidende Rolle spielt.

III.

Nach dem letzten in II erwähnten Versuche schien es mir wünschenswerth, genauer zu untersuchen, wie sich die Hydroxyde $R(OH)_3$ oder die Acetate $R(CH_3COO)_3$ der Eisen-Aluminiumgruppe Citronensäurelösungen gegenüber verhalten.

Löst man 0,25 *g* Manganiacetat in 100 *cc* 0,2 procentiger Citronensäurelösung, so erhält man bald eine farblose Flüssigkeit, in welcher man die charakteristische Reaction mit Bromwasser hervorrufen kann.

---

[1]) Herr Professor Dr. phil. O. T. Christensen hatte die Freundlichkeit, mir einen Theil des von ihm dargestellten Manganiacetats zu überlassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

(Löst man eine entsprechende Menge Manganocarbonat in einer 0,2 procentigen Citronensäurelösung, so bekommt man durch Zusatz von Bromwasser keine Reaction, sogar nicht bei Anwendung von 10 *mg* Citronensäure).

Bei anderen Versuchen gebrauchte ich ganz geringe Mengen, etwa 0,5—0,7 *g*, der frisch gefällten und ausgewaschenen Hydroxyde **$R(OH)_3$**, die in 0,2—0,4 procentigen Citronensäurelösungen aufgeschlämmt waren, in welchen sie, eventuell nach Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure, allmählich in Lösung gehen. In der Weise wurden die folgenden Resultate erzielt: Mit

a) Mn^{III} Acetat erhält man die Reaction mit 1 *mg* Citronensäure in 1,5 *cc* Wasser und unter Zusatz von 1 Tropfen Bromwasser.

b) $Fe(OH)_3$ [1]) erhält man die Reaction mit 1,5 *mg* Citronensäure in 1,5 *cc* Wasser und unter Zusatz von 1 Tropfen Bromwasser.

c) $Co(OH)_3$ erhält man die Reaction mit 4 *mg* Citronensäure in 1 *cc* Wasser und unter Zusatz von 1 Tropfen Bromwasser.

d) $Ni(OH)_3$ erhält man die Reaction mit kleinen aber unbestimmbaren Mengen von Citronensäure.

e) $Cr(OH)_3$ [2]) }
f) $Al(OH)_3$ } erhält man keine Reaction, auch nicht mit starken Citronensäurelösungen.

Es geht aus diesen Thatsachen deutlich hervor, dass die Reaction leicht zu Stande kommt bei Anwesenheit der Hydroxyde $R(OH)_3$ solcher Grundstoffe, die Neigung haben, ihre höhere Valenz in eine niedrigere umzuwandeln (Fe^{III} also nur unter den besonderen, oben genannten Verhältnissen).

IV.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Superoxyde Citronensäure gegenüber, fand ich folgendes:

a) Schüttelt man fein gepulverten Braunstein oder besser gefälltes Mangansuperoxydhydrat mit einer, wenn auch schwachen, circa 35° warmen Citronensäurelösung, so bekommt man Kohlensäure-

---

[1]) Das angewandte $Fe(OH)_3$ stellte ich aus Eisenammoniakalaun dar, um es manganfrei zu bekommen. Die Reaction trat erst dann ein, als die braune Lösung des gebildeten Ferricitrats beim Stehen im Sonnenlicht farblos geworden war, also nachdem das Eisenoxydsalz unter Reduction in Eisenoxydulsalz übergegangen war.

[2]) Aus schwefelsaurem Chromoxyd gefällt.

entwicklung und eine schwach gelbbraune oder farblose Flüssigkeit, die augenblicklich und in der charakteristischen Weise mit Bromwasser reagirt.

b) Schüttelt man Bleisuperoxyd mit einer 35—45° warmen Citronensäurelösung und filtrirt, so erhält man eine wasserklare Flüssigkeit. Kühlt man dieselbe ab und fällt man sie mit schwacher Schwefelsäure, so erhält man nach Filtriren und Zusatz von Bromwasser die in Aether lösliche, weisse Ausscheidung.

c) Mit gewöhnlicher, etwa 3procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung, die auf eine Citronensäurelösung besonders heftig einwirkt, bekommt man auch dann mit Bromwasser keine Reaction, wenn dasselbe vor dem Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird.

V.

Nach den unter IV erwähnten Versuchen dachte ich mir die Möglichkeit der Bildung eines Salzes einer »complexen« Citronensäure. Um die Bildung einer solchen zu fördern, löste ich a) 4 *g* Manganiacetat und 5 *g* Citronensäure in 15 *cc* Wasser. Die klare, gelbbraune Lösung wurde mit 200 *cc* Weingeist gefällt. Es entstand dadurch ein heller, zimmtbrauner, amorpher Niederschlag (Mangansesquioxydhydrat?), der nach Auswaschen mit Alkohol und Aether, sowie Trocknen über Schwefelsäure nach Lösung in schwacher Säure keine Reaction mit Bromwasser zeigte. Das weingeistige Filtrat dagegen gab nach erheblicher Verdünnung mit Wasser sofort die charakteristische Ausscheidung mit Bromwasser.

b) 2 *g* Manganiacetat wurden in einem Uhrgläschen mit überschüssiger Citronensäurelösung gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selber überlassen, bis das Wasser verflüchtigt war. Es war nun ein Aggregat farbloser Krystalle gebildet, die grösstentheils in Wasser löslich waren; nur einige wenige blieben zurück und erwiesen sich als Manganooxalat. Die Lösung zeigte sofort die charakteristische Reaction mit Bromwasser; wenn sie aber einige Zeit gekocht und dann abgekühlt wurde, reagirte sie nicht mit Bromwasser, ehe Permanganat zugesetzt war. — Es muss also hier ausser Citronensäure dasjenige Zwischenproduct vorhanden sein, das die Reaction Stahre's bedingt. Es gelang mir aber nicht, dieses Zwischenproduct zu isoliren, wahrscheinlich, weil es dieselben Löslichkeitsverhältnisse besitzt wie Citronensäure.

VI.

Die Reaction Stahre's wird somit durch Oxydationsmittel verschiedener Art hervorgerufen. Da ich nach und nach der Ansicht geworden war, dass Citronensäure durch Oxydationsmittel entweder in Aceton oder Acetondicarbonsäure oder beide übergeführt wird, von denen Aceton, wie oben gezeigt, mit Bromwasser nicht reagirt, blieb noch die Frage übrig, ob in der That bei der Oxydation Acetondicarbonsäure entstanden war. Den Angaben nach gibt ja die Acetondicarbonsäure »Enol«reaction mit Eisenchlorid, welches dagegen meiner Erfahrung nach nicht mit dem Reactionsproducte der Citronensäure und des Permanganats in verdünnter Lösung der Fall ist. Durch einen Zufall bekam ich indessen auf einem anderen Wege eine Enolreaction. — Mehrere Tage lang war eine 2 procentige Citronensäurelösung mit einer Lösung von Ferriacetat gemischt dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch sie völlig wasserklar geworden war. Als ich nun einige Tropfen (2—3) Bromwasser hinzufügte und das Reagensgläschen ruhig hielt, trat eine prachtvolle, violette Färbung, dagegen kein Niederschlag hervor. Setzte ich aber gleich eine grössere Menge Bromwasser hinzu, entstand Pentabromaceton. Diesen Versuch konnte ich beliebig oft wiederholen, sogar auch mit dem käuflichen Ferricitrat, nachdem die Lösung desselben mit ein paar Tropfen Essigsäure und im Sonnenlichte entfärbt worden war. In Folge dessen musste ich annehmen, dass die Citronensäure zu Acetondicarbonsäure oxydirt und das Ferricitrat in Ferrocitrat umgewandelt wird. Bei Zusatz eines ganz geringen Ueberschusses von Bromwasser wird dann Ferro- zu Ferrisalz oxydirt, welches mit Acetondicarbonsäure reagirt.

In diesem Stadium meiner Untersuchungen lernte ich eine kurz vorher von Denigès[1]) veröffentlichte Abhandlung kennen, in welcher er auf eine seiner früheren Abhandlungen hinweist. In dieser[2]) zeigte er, dass sogar eine schwache Lösung von Acetondicarbonsäure eine weisse Ausscheidung mit einer schwefelsauren Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd hervorruft. Dadurch ist er im Stande, ungeheuer geringe Mengen von Acetondicarbonsäure nachzuweisen. Weiter[1]) ist es

---

1) Comptes rendus **130**, 32—35 (1900).
2) ibidem **128**, 680 (1899).

ihm jetzt auch möglich, diese Säure in dem Oxydationsproducte der Citronensäure und des Permanganats nachzuweisen, indem der hier mit dem Quecksilberreagens entstandene Niederschlag dieselbe quantitative Zusammensetzung besitzt wie der, welcher mit der Acetondicarbonsäure selber auftritt.

Um völlig sicher zu gehen, stellte ich Acetondicarbonsäure nach einer Methode dar, die ursprünglich von Pechmann[1]) angegeben ist und die man bei Bender und Erdmann: »Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate« ausführlich beschrieben findet. Die dargestellte Säure setzte sich in wässeriger Lösung mit Bromwasser unter Kohlensäureentwicklung sofort um, und zwar in der für die Reaction Stahre's charakteristischen Weise. Beim Lösen von 5 *g* Acetondicarbonsäure in Wasser von 15° und unter Zusatz von frischem Bromwasser, wurden hiervon nur 450 *cc* = etwa 13,5 *g* Brom verbraucht, während die Theorie 27,6 *g* Brom erfordert. Es wird also gleichzeitig ein Theil der Acetondicarbonsäure in Kohlensäure und Aceton gespalten, welches von Bromwasser nicht beeinflusst wird. Beim Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist in der Seite 85 genannten Weise erhält man das Pentabromaceton in prachtvollen, circa 5 *cm* langen, dünnen Prismen mit constantem Schmelzpunkt bei 73°. Es geht jedoch beim Umkrystallisiren ein beträchtlicher Theil des Pentabromacetons verloren wegen der Löslichkeit desselben in verdünntem Weingeist.

Nach diesen Resultaten darf ich schliessen:

1. Dass das Permanganat bei der Citronensäurereaction Stahre's die Citronensäure zu Acetondicarbonsäure oxydirt, welche allmählich, aber schnell beim Erhitzen, in Aceton und Kohlensäure gespalten wird — und

2. dass es gerade diese Acetondicarbonsäure ist, die mit Bromwasser unter Ausscheidung von Pentabromaceton zersetzt wird, und zwar übereinstimmend mit den folgenden Gleichungen:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2543.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ |\diagup OH \\ C \\ |\diagdown COOH \\ CH_2.COOH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH.COOH \\ \| \\ C.(OH) \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH.COOH \\ \| \\ C.(OH) \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2CO_2$$

$$\begin{array}{l} CH.COOH \\ \| \\ C.(OH) \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 10Br = \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{lcl} CHBr_2 & & CBr_2 \\ | & & \| \\ CO & \text{oder} & C.(OH) \\ | & & | \\ CBr_3 & & CBr_3 \end{array} \\ + 2CO_2 + 5HBr \end{array} \right.$$

Die Reaction mit Bromwasser und wässerigen Lösungen von Citraten (siehe Versuch II, Seite 87) beruht dagegen offenbar darauf, dass diese dissociirt sind, in welchem Zustande sie dann von dem Brom beeinflusst werden, zum Beispiel:

$$\begin{array}{l} CH_2.COO-K \\ |\diagup OH \\ C \\ |\diagdown COO-K \\ CH_2.COO-K \end{array} + 12Br = \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{lcl} CHBr_2 & & CBr_2 \\ | & & \| \\ CO & \text{oder} & C(OH) \\ | & & | \\ CBr_3 & & CBr_3 \end{array} \\ + 3KBr + 4HBr + 3CO_2 \end{array} \right.$$

Sowohl die Reaction Stahre's als auch diejenige von Denigès sind äusserst empfindlich; jedoch ist diejenige von Stahre, obwohl weniger empfindlich, bei weitem am charakteristischsten, da andere Ketosäuren [1], sogar auch Ketone [2]) und Aldehyde, ebenfalls auf Lösungen der Quecksilbersalze einwirken. Es wäre jedoch sicher wünschenswerth, beide Reactionen bei dem täglichen Laboratoriumsunterricht einzuüben; ich werde deshalb die Art und Weise, in der ich die Reactionen ausgeführt habe, im Folgenden etwas näher erläutern.

---

[1]) Denigès. Comptes rendus **130**, 33. — Aepfelsäure, die durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat in Oxalessigsäure übergeführt wird, gibt mit Mercuriacetat (nicht mit Mercurisulfat) eine weisse Ausscheidung, wobei man 5 *cg* Aepfelsäure in 1 Liter Wasser soll nachweisen können.

[2]) Denigès. Comptes rendus **126**, 1868 und **128**, 429.

Die Reaction Stahre's.

Weniger als 5 *mg* Citronensäure werden in ein paar Cubikcentimetern Wasser gelöst und, nachdem 2—4 Tropfen etwa $^1/_{10}$ Normal-Permanganat[1]) hinzugesetzt worden sind, bis auf 30° erhitzt. Wenn die braune Farbe oder sogar ein geringer Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erschienen ist, fügt man zunächst 1—2 Tropfen Ammoniumoxalatlösung (1 : 25) und dann circa 1 *cc* 10procentige Schwefelsäure hinzu, wobei die Flüssigkeit wasserklar wird. (Der Zusatz von Ammoniumoxalat + Schwefelsäure ist eigentlich nur dann erforderlich, wenn Mangansuperoxydhydrat ausgeschieden ist, erleichtert aber immer das Zustandekommen der Reaction). Ein paar Tropfen Bromwasser rufen jetzt eine deutliche Trübung[2]) von Pentabromaceton hervor.

Mehr als 5 *mg* Citronensäure, in ein paar Cubikcentimetern Wasser gelöst, werden mit 5 Pipettentropfen oder mehr der Permanganatlösung versetzt, bis auf 30—40° erhitzt, abgekühlt und nun 1 *cc* schwache Schwefelsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird meist sofort völlig wasserklar; ist dies nicht der Fall, so ist zu viel Permanganat zugesetzt worden, wobei ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat entstehen kann, der sich mit Ammoniumoxalatlösung entfernen lässt.

Beim tropfenweisen Zusatz von Bromwasser erhält man eine deutliche, bisweilen bedeutende Ausscheidung von äusserst dünnen Nadeln von Pentabromaceton. (Werden dieselben mit Aether ausgeschüttelt und letzterer bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrgläschen verflüchtigt, so bekommt man mitunter sehr lange Nadeln.)

Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass wenn man zu der Citronensäurelösung zunächst Schwefelsäure oder Bromwasser hinzufügt und dann erst das Permanganat, dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht so schnell hiervon beeinflusst wird als ohne vorausgehenden Zusatz von Schwefelsäure oder Bromwasser.

Ferner sieht man, dass die Farbe nach dem Zusatz von Kaliumpermanganat zu der Citronensäurelösung von purpurviolett in intensiv kirschroth übergeht und später braun oder gelbbraun wird. Diese

---

1) Bei den Laboratoriumsarbeiten ist es zweckmässig hierzu kleine Flaschen zu gebrauchen, deren eingeschliffene Stöpsel gleichzeitig als Tropfenzähler eingerichtet sind.

2) Stahre meint, 0,2 *mg* Citronensäure in 1 *cc* Wasser nachweisen zu können; mir dagegen scheint ein Gehalt von 0,3 *mg* in 1 *cc* Wasser erforderlich, um eine sichere Reaction hervorzurufen.

kirschrothe Farbe ist zweifelsohne auf eine intermediäre Bildung des sehr unbeständigen Manganioxalats zurückzuführen und tritt selbstredend nicht auf, wenn die Citronensäure mit Schwefelsäure versetzt ist.

Es ist uns nun auch leicht, die Reaction Stahre's auf Citrate zu verwenden, ohne dass man zuerst die Citronensäure als solche zu isoliren braucht. Es wird oft während der Analyse die Citronensäure als Kalksalz ausgeschieden. — Ausser anderen Citraten habe ich auch das letztgenannte angewandt, und zwar in der krystallinischen Form; denn an dem mittelst Weingeistes gefällten haftet immer etwas Weingeist. der vom Bromwasser angegriffen wird. — So bin ich zum Beispiel im Stande, beim Lösen von 4—5 *mg* Calciumcitrat in circa 1 *cc* schwacher Schwefelsäure oder in ein paar Tropfen ganz schwacher Salpetersäure (nicht aber Salzsäure) nach Erhitzen auf 30—40° eine deutliche Reaction mit 2—3 Tropfen Bromwasser hervorzurufen. Bei der Untersuchung anderer Citrate pflege ich ebenfalls dieselben in schwacher Schwefelsäure zu lösen.

Die Reaction Stahre's kann man nicht bloss auf Lösungen der Citronensäure und ihrer Salze in verdünnter Schwefelsäure anwenden, sondern auch, wenn neben der Citronensäure andere organische kalkfällende Säuren wie Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure oder anorganische wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure vorhanden sind. Nur ist zu bemerken, dass man bei Gegenwart oben genannter organischer Säuren mehr Permanganat anwenden muss und am besten die Reaction in einer nicht zu heissen Lösung nach Zusatz von etwas schwacher Schwefelsäure ausführt.

Organische Säuren, die, wenn sie auch nicht von Permanganat beeinflusst werden, doch mit Bromwasser reagiren, dürfen selbstverständlich nicht in der selben Lösung wie die Citronensäure vorhanden sein.

Denigès' Reaction

führe ich in der Weise aus, dass ich die Lösung der Citronensäure oder des Citrats mit circa $^1/_{20}$ Volumen (wenigstens jedoch 0,5 *cc*) von dem Reagens[1]) Denigès versetze, zum Sieden erhitze und dann einige Tropfen (3—10) $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung zufüge. Es entsteht

[1]) l. c. — 5 *g* Mercurioxyd in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure + 100 *cc* Wasser gelöst.

dabei sofort eine weisse, krystallinische Ausscheidung, die nach der Analyse Denigès' die folgende Zusammensetzung besitzt:

$$SO_4 \begin{matrix} \nearrow Hg - O \searrow \\ \searrow Hg - O \nearrow \end{matrix} Hg, \quad \left[\begin{matrix} CH_2.COO \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COO \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \\ \nearrow \end{matrix} Hg \right]_2$$

Die Reaction ist wie die von Stahre überaus fein und leicht ausführbar. Ich habe die Feinheit derselben nicht controlirt; Denigès aber gibt an, 0,2 *cg* Acetondicarbonsäure in 1 *l* Wasser nachweisen zu können.

Ueber den Nachweis von Citronensäure in Milch.

Es ist bekannt, dass die Citronensäure nicht nur im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet ist und sich in den verschiedensten Pflanzentheilen vorfindet, sondern man ersieht auch aus den neueren chemischen Lehr- und Handbüchern, dass die Citronensäure in Milch, wenn auch nur in geringer Menge, zu finden ist. — So zum Beispiel hat Henkel[1]) in Kuhmilch 0,09—0,11 % Citronensäure in Form von Kalkverbindungen gefunden; dagegen hat er sie in der Frauenmilch nicht nachweisen können. In der condensirten Milch sollen sich oft Concremente des Calciumcitrats vorfinden. Späteren Angaben nach[2]) tritt die Citronensäure als normaler Bestandtheil der Kuhmilch auf und zwar unabhängig von dem Futter. Scheibe[3]) findet, dass auch Frauenmilch Citronensäure enthält, nämlich 0,057—0,054 %. Henkel hat genauer die Citronensäure der Kuhmilch theils mittelst Elementaranalyse theils mittelst Schmelzpunktsbestimmung, aber auch durch das Kalksalz und die Sabanin-Laskowski'sche Reaction[4]) identificirt.

Meiner Meinung nach hat Vaudin[5]) eine sehr rationelle Ausscheidungsweise der Citronensäure angewandt, indem er mit Lab das Caseïn ausscheidet, die Molken durch Kochen mit »blanc de Meudon«

---

[1]) Jahresberichte der Thierchemie 1889, S. 94.
[2]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 1891, S. 143.
[3]) Ibidem 1891, S. 164.
[4]) Diese Zeitschrift 17, 73.
[5]) Annales de l'Institut Pasteur 8, 502.

klärt [1]), eindampft und die zurückgebliebene Masse mehrere Tage lang mit Aether bei 65° ausschüttelt.[2]) Er erhält dadurch schwach gefärbte, rhombische Krystalle der Citronensäure, die durch Titriren mit einer normalen Natronlösung untersucht werden. Seinen Untersuchungen nach enthält Kuhmilch 0,1—0,15 %, Stutenmilch 0,06—0,08 % Citronensäure.

Da man also gefunden hat, dass die Citronensäure ein normaler Bestandtheil der Milch der Säugethiere und unabhängig vom Futter ist, muss sie offenbar durch physiologische Processe entstanden sein; was die Function der Citronensäure in der Milch anbelangt, so darf man vielleicht vermuthen, dass sie das Calciumphosphat in Lösung halten soll. Es muss deshalb physiologisches Interesse haben, durch eine feine Specialreaction das Vorhandensein der Citronensäure in Milch auf's Neue zu constatiren. Nachdem mehrere Versuche gescheitert waren, gelang es mir, durch eine der Vaudin'schen ähnlichen Methode Citronensäure aus Kuhmilch darzustellen.

1.

10 *l* centrifugirte Milch wurden bis auf 30° erhitzt und nach Zusatz von Lab einige Stunden ruhig stehen gelassen, damit sich das Caseïn ausscheiden konnte. Durch Leinwand wurde dann das klare Serum vom Caseïn colirt und in zwei geräumige Porzellanschalen gebracht. Nun wurde nach Zusatz einiger Gramme Essigsäure bis zum Sieden erhitzt, was absolut nothwendig ist, um überhaupt die Flüssigkeit durch Papier filtriren zu können. Während des Kochens fügte ich jeder Portion 50—70 *g* mit Wasser zum dünnen Brei angerührten Kaolins hinzu. Im Laufe einer halben Stunde schieden sich während des Kochens die coagulirten Eiweissstoffe in Form eines dicken Schaumes aus. Nun konnte ich die Flüssigkeit ziemlich leicht und klar durch Papier filtriren. Das Filtrat reagirte intensiv auf das Millon'sche Reagens. Es wurde eine Lösung von normalem Bleiacetat so lange zugesetzt, bis noch ein Niederschlag entstand. Dieser war sehr voluminös und völlig weiss und wurde durch wiederholtes

[1]) Paul Sommerfeld: „Die Methode der Milchuntersuchung" (1896) S. 33 gibt an, dass Vaudin das Serum durch Kochen mit Bleiessig klärt. Dies ist selbstredend eine irrige Angabe (Vaudin's „blanc de Meudon" ist geschlämmte Kreide) und eine irrationelle Methode, weil die Citronensäure beim Kochen mit Bleiessig gleichzeitig mit Bleialbuminaten ausgefällt werden würde.

[2]) Wahrscheinlich ist in dieser Angabe ein Druckfehler enthalten, da Aether schon bei 35° siedet.

Decantiren mit kaltem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag vertheilte ich auf zwei 2 Liter-Kolben und schlämmte jede Portion in ein Liter Wasser auf, wonach ein gleichmässiger Strom von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur[1]) und unter oft wiederholtem Umschütteln durchgeleitet wurde. Nach drei Stunden vermuthete ich, dass die Zersetzung vorüber wäre, und war jetzt auch im Stande, die Flüssigkeit klar zu filtriren. Dann wurde ein Luftstrom hindurchgesaugt, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Mit Millon's Reagens gab die Flüssigkeit immer noch eine bedeutende Reaction. Nun wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Flüssigkeit ein Volumen von $1^1/_4$—$1^1/_2$ Liter hatte. Beim Stehen bis zum nächsten Tage war sie in Form einer breiartigen, durchsichtigen Masse coagulirt. Bei weiterer Eindampfung bis zur Syrupdicke wurde die Masse beinahe schwarzbraun und nach Abkühlung ziemlich zähe. So gut wie möglich wurde sie abgeschabt, mit ausgeglühtem Sand vermischt und in einer Filtrirpapierhülle in den Soxhletschen Apparat gebracht. Nach Durchfeuchten mit absolutem Alkohol wurde die Masse nun 11 Stunden lang mit Aether extrahirt. Nach Mischung mit Wasser und Abdampfen des Aethers wurde die wässerige Lösung einige Zeit mit sorgfältig ausgewaschener Knochenkohle digerirt, wonach die jetzt farblose Lösung in einer Glasschale bis zu Syrupdicke eingedampft wurde. Nach Abkühlen und Zusatz eines Impfkrystalles schieden sich nach Stehen ein paar Gramm Citronensäure aus. Aus der schwach gelben Mutterlauge gewann ich wiederum einige Krystalle, und die gesammte Ausbeute wurde umkrystallisirt. Im Ganzen erhielt ich jedoch nur ein paar Gramm deutlich rhombischer, beinahe wasserklarer Krystalle. Nach Lösen in Wasser, Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat bekam ich ein rein weisses Silbersalz, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser bei 100° mehrere Stunden lang getrocknet wurde. Die Silbermenge dieses Salzes bestimmte ich durch Glühen in einem hohen, bedeckten Porzellantiegel, da das Salz schon bei schwachem Erhitzen verpufft.

---

[1]) Bei zwei Versuchen, bei denen ich den Schwefelwasserstoff einwirken liess, während der Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde, war es mir unmöglich das Schwefelblei abzufiltriren, indem die Flüssigkeit das vom arabinsauren Bleioxyd bekannte Verhalten zeigte.

0,8275 *g* gaben anstatt 0,5225 *g* Ag 0,5180 *g* Ag, woraus statt 63,15 % Ag 62,6 % Ag berechnet wurden.

Die fehlende Menge Ag (4,5 Milligramm) ist offenbar auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen.

Die wässerige Lösung der Säure zeigte:

1. die Bildung des charakteristischen Kalksalzes,
2. die Reaction Stahre's,
3. die Reaction Denigès'.

II.

Bei dem folgenden Versuch suchte ich das Eindampfen der Citronensäurelösung und des Laktalbumins zur Trockne zu vermeiden.

Nachdem die Citronensäure und das Albumin mit Bleiacetat aus dem Serum gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt waren, wurde die Lösung so lange auf dem Wasserbade eingedampft bis sie schleimig und schwach braun zu werden anfing. Dann wurde sie mit $1^1/_2$ Volum 96 procentigem Weingeist gefällt, wobei die Albuminstoffe eine durchsichtige gallertartige Masse bildeten. Die Flüssigkeit wurde nun, so weit es eben ging, durch weisses Filtrirpapier filtrirt. Nach 24 Stunden war aber noch etwas auf dem Filter zurückgeblieben; dies brachte ich in eine Schale und kochte dasselbe eine kurze Zeit mit 10 *g* Kaolin, nachdem es vorher mit schwachem Weingeist angerührt war. Nach dieser Behandlung konnte ich die Flüssigkeit klar filtriren. Die beiden Filtrate wurden auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich einige braune Flocken ausschieden, die durch Filtriren entfernt wurden. Darauf wurde mit Chlorcalcium und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, wobei ein bedeutender Niederschlag entstand, welcher offenbar zum grössten Theil aus Kalkverbindungen der Destructionsstoffe der Eiweisskörper bestand; denn nach dem Glühen konnte ich nur eine geringe Spur von Phosphorsäure nachweisen. Im Filtrate fällte ich das amorphe Calciumcitrat mittelst 2 Volumen Weingeist aus. Das amorphe Salz wurde in Wasser gelöst und durch Kochen krystallinisch ausgeschieden; dann wurden die Krystalle von Neuem gelöst und wieder auskrystallisirt. Aus der so entstandenen krystallinischen Ausscheidung wurde das Bleisalz gebildet, welches sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Beim Eindampfen des Filtrates erhielt ich winzig kleine Krystalle.

Diese wurden in das krystallinische, schneeweisse Kalksalz übergeführt und dies über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Nach dem Glühen auf dem Gebläse bis zu constantem Gewichte gaben:

0,7655 *g* 0,2230 *g* CaO, woraus 29,13 % CaO berechnet wurden $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ enthält 29,47 % CaO.

Bei der Elementaranalyse wurde das mit ausgeglühtem, pulverisirtem Kaliumbichromat gemischte Kalksalz geglüht:

1,148 *g* gaben 1,0755 *g* CO_2 woraus 25,55 % C berechnet wurden
» » » 0,3870 » H_2O » 3,74 » H » »
$(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ enthält 25,26 % C und 3,19 % H.

Es wurde also mehr Wasserstoff gefunden als die Rechnung erfordert (16 *mg* Wasser zu viel); meines Erachtens nach ist dies darauf zurückzuführen, dass das Rohr oder die Spirale von oxydirtem Kupferdrahtnetz nicht vollkommen trocken waren.

Auch diese Citronensäure zeigte die unter I genannten Reactionen. Hiermit glaube ich das Vorkommen der Citronensäure in Kuhmilch bewiesen zu haben.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Citronensäure wird bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° von Brom nicht in merkbarer Weise angegriffen.
2. Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Citronensäure mit oder ohne Zusatz von »Mineralsäuren«. Bei dieser Oxydation entsteht als primäres Product Acetondicarbonsäure, die sich nach und nach, rascher aber beim Erhitzen, in Aceton und Kohlensäure spaltet. Als secundäres Oxydationsproduct entsteht Oxalsäure.
3. Acetondicarbonsäure gibt in alkalischer Lösung mit Jod-Jodkalium Jodoform.
4. In wässeriger Lösung wird die Citronensäure von den Hydroxyden $R(OH)_3$ ($R = Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{III}$) und ferner von Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd oxydirt, wobei Acetondicarbonsäure entsteht. Abweichend aber verhält sich Citronensäure dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber.

5. Die Citronensäurereaction Stahre's beruht darauf, dass die bei der Oxydation entstandene Acetondicarbonsäure mit Bromwasser unter Bildung einer weissen Ausscheidung von Pentabromaceton gespalten wird.
6. Pentabromaceton schmilzt bei 73°.
7. Kuhmilch enthält Citronensäure.

Pharmaceutische Lehranstalt, Kopenhagen, December 1901.

Die Verwendung der Centrifuge für quantitative Analysen.

Von

Dr. F. Steinitzer.

(Mittheilung aus dem Handelslaboratorium von Dr. Steinitzer in Zürich.)

Die Centrifuge, welche ein unentbehrlicher Apparat der Laboratorien geworden ist, findet zur Ausführung quantitativer Analysen nur in beschränktem Maasse Verwendung. Die diesbezüglichen Methoden beruhen darauf, dass der zu bestimmende Körper in einem unten verengten und hier graduirten Röhrchen centrifugirt und aus der abzulesenden Höhe des Sedimentes auf seine Menge geschlossen wird. Diese Methoden haben verschiedene Uebelstände. Die Geschwindigkeit der Centrifuge und die Dauer des Schleuderns verändern die Höhe des Sedimentes, zum Umrechnen von Volumen auf Gewicht sind für jeden Körper eigene Tabellen erforderlich, oder, wenn dies vermieden werden soll, besonders getheilte Röhrchen.

Es kann jedoch von der schnellen Abscheidungsfähigkeit der Centrifuge auch bei der Gewichtsanalyse Gebrauch gemacht werden.

G. Meillère und Ph. Chapelle[1]) haben dies für die Zuckerbestimmung nach Fehling gethan. Sie nehmen die Reduction in gewogenen Centrifugirröhrchen vor, welche mit dem darin abgeschiedenen und getrockneten Kupferoxydul zurückgewogen werden. Das Wägen solcher Gläser ist aber ihrer Form wegen höchst unbequem, und kommen bei Verwendung von Gläsern überhaupt nur Niederschläge in Betracht, die bei verhältnissmässig niederen Temperaturen getrocknet werden können.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 3. Sér. **21**, 515 (1899).

Um der Centrifuge eine allgemeine Verwendbarkeit für die Gewichtsanalyse zu verschaffen, benutze ich ein Schleudergefäss, welches aus einem Glasrohr besteht, auf das sich mittelst Gummirings und Bajonnetverschlusses ein Conus aufsetzen lässt, wie Figur 7a zeigt. Der Conus liegt auf dem unteren, abnehmbaren Theile des Verschlusses auf einem Lederring und hat die Aufgabe, das Sediment aufzunehmen. Je nach der auszuführenden Untersuchung besteht er aus Glas, Porzellan oder Platin. Der Glasconus ist vor Allem für Sedimentirung behufs bakteriologischer und mikroskopischer Untersuchung geeignet, und kann man aus demselben die Sedimente bedeutend leichter entnehmen als aus den Röhrchen.

Fig 7.



Porzellan- und Platinconus finden in gleicher Weise Verwendung bei den Analysen wie die entsprechenden Tiegel.

Zum Aufstellen und Abwägen des Conus bedient man sich eines aus Aluminiumdraht gefertigten Halters Figur 7 b, zu welchem man sich zweckmässig ein Gegengewicht aus demselben Drahte zum Aufhängen herstellt.

Die Fällungen können entweder in einem besonderen Gefäss erfolgen, aus welchem sie in das Schleudergefäss übergespült werden, weit besser aber in diesem selbst. Muss die Fällung heiss erfolgen, so werden die Röhrchen mittelst eines übergeschobenen dicken Gummiringes in ein Wasserbad eingehängt, welches eine bei 101—102° siedende Salzlösung enthält.

Das Erhitzen im Salzbade hat den Nachtheil, dass Dichtungsgummi und Metall des Bajonnetverschlusses leiden, und ziehe ich daher vor, das Rohr in die Hand zu nehmen und in schiefer Lage den Conus über einer kleinen Flamme zu erhitzen. Um ein Anbrennen des Leders und Gummis zu vermeiden, wird über den Conus ein Stück durchlochter Asbestpappe von etwa 6 *cm* Durchmesser so weit aufgeschoben, dass es den Verschluss berührt.

Nach erfolgter Fällung wird centrifugirt, abgegossen, nach Bedarf gewaschen, indem man die Waschflüssigkeit aufgiesst, umschüttelt oder aufkocht und wieder schleudert, nach dem letzten Abguss getrocknet, und der Conus zurückgewogen. Das Trocknen erfolgt am besten in einem Trockenkästchen, dessen Deckel runde Oeffnungen zum Einsetzen des Conus hat, und welches durch einen Heizkranz gleichmässig erwärmt wird.

Die Dauer des Centrifugirens richtet sich nach der Geschwindigkeit der Centrifuge, respective nach deren Uebersetzung. Zwei Minuten genügen meistens. doch ist beim Waschen länger, 3—4 Minuten, zu schleudern, weil sich die Niederschläge aus der Waschflüssigkeit im Allgemeinen schwieriger abscheiden. Zweimaliges Waschen genügt fast immer.

Gegen die Abscheidung mittelst Filtrirens hat die vorstehende Methode folgende Vortheile:

1. Das Auswaschen nimmt nur kurze Zeit in Anspruch und braucht nicht so oft wiederholt zu werden, da der Niederschlag auf ein kleines Volumen zusammengepresst wird und infolgedessen nur sehr wenig Flüssigkeit einschliessen kann.

2. Der Niederschlag braucht in den meisten Fällen nicht sehr hoch erhitzt zu werden, da kein Filter, respective dessen Kohle, zu verbrennen ist, wodurch

3. bei vielen Niederschlägen die deswegen nothwendigen Correcturen wegfallen, zum Beispiel bei schwefelsaurem Baryt, Chlorsilber.

4. Erfolgt die Reinigung der Conusse wegen Punkt 2 leichter als bei den Tiegeln.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit und die Waschwasser können natürlich zu weiteren Untersuchungen dienen. Werden dieselben aber nicht weiter gebraucht, wird also nur der Niederschlag verwendet, so empfiehlt es sich, nach dem ersten Abgiessen den Conus vom Röhrchen abzunehmen, und das Auswaschen nur in dem Conus vorzunehmen. Man setzt denselben in einen geeigneten Halter, der aus einem ausgehöhlten Holzklötzchen mit zwei Messingblechhaltern besteht (Figur 7c) und schleudert darin.

Zum Einsetzen der Schleudergefässe in die Centrifugenhülsen dienen passend gehöhlte Hartholzklötzchen, auf welchen das Röhrchen mit dem unteren Verschlusstheil aufsitzt.

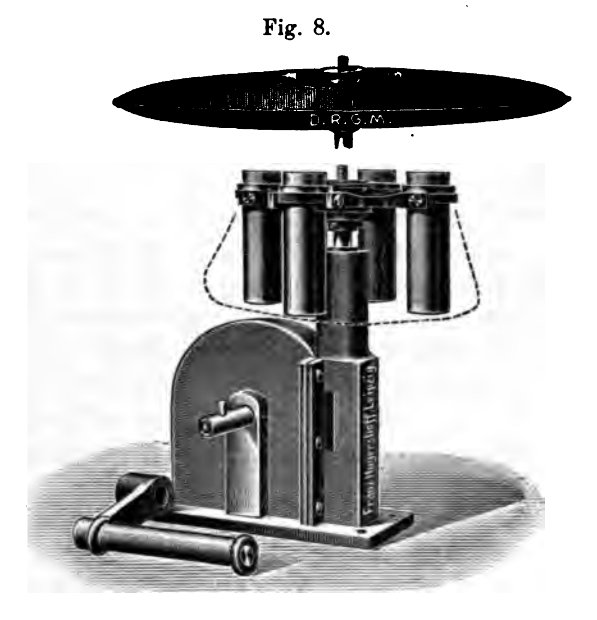
Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass zwei gegenüber liegende Centrifugenhülsen stets möglichst gleich zu belasten sind.

Bemerkt sei noch, dass es unbedingt nöthig ist, dass die Röhrchen aus bestem Glase gefertigt und äusserst sauber gereinigt sind. Manchmal bleibt trotz sorgfältiger Reinigung und langem Schleudern auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine geringe Menge Niederschlag schwebend. Versuchen zufolge beträgt diese Menge meist nur 0,0001 *g* und weniger, scheint sie aber grösser zu sein oder kriecht der Niederschlag an der Wand in die Höhe (ungenügende Reinigung!) so kann man ihn in den meisten Fällen mit einigen Tropfen Alkohol zurückspülen.

Es seien hier nun einige auf diese Weise ausgeführte Untersuchungen mit auf gewöhnlichem Wege erfolgten Controlanalysen aufgeführt. (Siehe Tabelle S. 104.)

Wie bekannt, wird auch die Scheidung von Flüssigkeiten durch Centrifugiren sehr beschleunigt, ja sie tritt manchmal ohne dieses gar nicht oder nur nach wochenlangem Stehen ein.

Fig. 8.



Ich benutze zur Trennung von Flüssigkeiten einen Scheidetrichter, der in die Centrifugenhülse eingesetzt werden kann. Da in letzterer kein Platz ist, um den Hahngriff unterzubringen, ist dieser aus Blech

Nach erfolgter Fällung wird centrifugirt, abgegossen, nach Bedarf gewaschen, indem man die Waschflüssigkeit aufgiesst, umschüttelt oder aufkocht und wieder schleudert, nach dem letzten Abguss getrocknet, und der Conus zurückgewogen. Das Trocknen erfolgt am besten in einem Trockenkästchen, dessen Deckel runde Oeffnungen zum Einsetzen des Conus hat, und welches durch einen Heizkranz gleichmässig erwärmt wird.

Die Dauer des Centrifugirens richtet sich nach der Geschwindigkeit der Centrifuge, respective nach deren Uebersetzung. Zwei Minuten genügen meistens. doch ist beim Waschen länger, 3—4 Minuten, zu schleudern, weil sich die Niederschläge aus der Waschflüssigkeit im Allgemeinen schwieriger abscheiden. Zweimaliges Waschen genügt fast immer.

Gegen die Abscheidung mittelst Filtrirens hat die vorstehende Methode folgende Vortheile:

1. Das Auswaschen nimmt nur kurze Zeit in Anspruch und braucht nicht so oft wiederholt zu werden, da der Niederschlag auf ein kleines Volumen zusammengepresst wird und infolgedessen nur sehr wenig Flüssigkeit einschliessen kann.

2. Der Niederschlag braucht in den meisten Fällen nicht sehr hoch erhitzt zu werden, da kein Filter, respective dessen Kohle, zu verbrennen ist, wodurch

3. bei vielen Niederschlägen die deswegen nothwendigen Correcturen wegfallen, zum Beispiel bei schwefelsaurem Baryt, Chlorsilber.

4. Erfolgt die Reinigung der Conusse wegen Punkt 2 leichter als bei den Tiegeln.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit und die Waschwasser können natürlich zu weiteren Untersuchungen dienen. Werden dieselben aber nicht weiter gebraucht, wird also nur der Niederschlag verwendet, so empfiehlt es sich, nach dem ersten Abgiessen den Conus vom Röhrchen abzunehmen, und das Auswaschen nur in dem Conus vorzunehmen. Man setzt denselben in einen geeigneten Halter, der aus einem ausgehöhlten Holzklötzchen mit zwei Messingblechhaltern besteht (Figur 7c) und schleudert darin.

Zum Einsetzen der Schleudergefässe in die Centrifugenhülsen dienen passend gehöhlte Hartholzklötzchen, auf welchen das Röhrchen mit dem unteren Verschlusstheil aufsitzt.

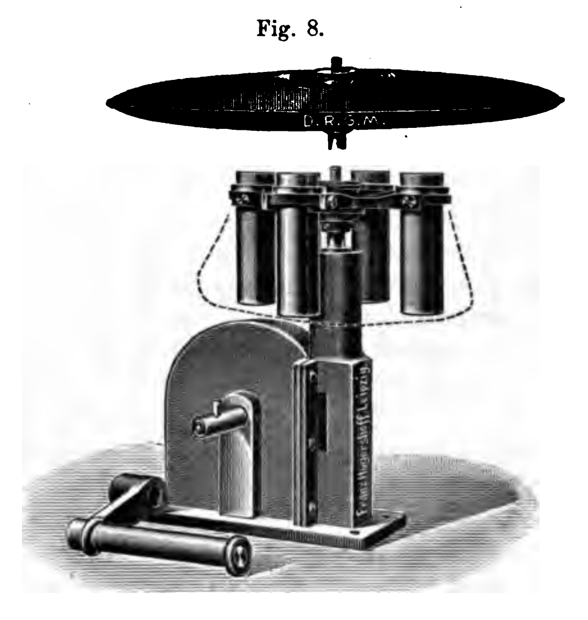
Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass zwei gegenüber liegende Centrifugenhülsen stets möglichst gleich zu belasten sind.

Bemerkt sei noch, dass es unbedingt nöthig ist, dass die Röhrchen aus bestem Glase gefertigt und äusserst sauber gereinigt sind. Manchmal bleibt trotz sorgfältiger Reinigung und langem Schleudern auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine geringe Menge Niederschlag schwebend. Versuchen zufolge beträgt diese Menge meist nur 0,0001 *g* und weniger, scheint sie aber grösser zu sein oder kriecht der Niederschlag an der Wand in die Höhe (ungenügende Reinigung!) so kann man ihn in den meisten Fällen mit einigen Tropfen Alkohol zurückspülen.

Es seien hier nun einige auf diese Weise ausgeführte Untersuchungen mit auf gewöhnlichem Wege erfolgten Controlanalysen aufgeführt. (Siehe Tabelle S. 104.)

Wie bekannt, wird auch die Scheidung von Flüssigkeiten durch Centrifugiren sehr beschleunigt, ja sie tritt manchmal ohne dieses gar nicht oder nur nach wochenlangem Stehen ein.

Fig. 8.



Ich benutze zur Trennung von Flüssigkeiten einen Scheidetrichter, der in die Centrifugenhülse eingesetzt werden kann. Da in letzterer kein Platz ist, um den Hahngriff unterzubringen, ist dieser aus Blech

Gefunden in je 50 *cc*. (Die Fällungen wurden in den Röhrchen vorgenommen.)				Berechnet auf 1 Liter				
Gehalt der Lösung pro Liter *g*	Gefunden nach gewöhnlicher Methode *g*	Gefunden mittelst Centrifuge *g*	Differenz *g*	Gewöhnliche Methode *g*	Centrifuge *g*	Differenz *g*	Dauer des Centrifugirens	Es wurde ausgewaschen
12,15 Fe_2Cl_6	0,6050 Fe_2O_3	0,6060 Fe_2O_3	+ 0,0010	12,102 Fe_2Cl_6	12,121 Fe_2Cl_6	+ 0,019	2 Minuten	1 mal
		0,6052 „	+ 0,0002		12,106 „	+ 0,004	2 „	1 „
4,39 $K_2Cr_2O_7$	0,1134 Cr_2O_3	0,1148 Cr_2O_3	+ 0,0014	4,386 $K_2Cr_2O_7$	4,440 $K_2Cr_2O_7$	+ 0,054	2 „	0 „
		0,1138 „	+ 0,0004		4,402 „	+ 0,016	2 „	2 „
1,42 NaCl	0,1744 AgCl	0,1736 AgCl	— 0,0008	1,421 NaCl	1,415 NaCl	— 0,006	3,5 „	3 „
2,06 $CuSO_4$ kryst.	0,0326 CuO	0,0331 CuO	+ 0,005	2,053 $CuSO_4$ +	2,084 $CuSO_4$ +	+ 0,031	2 „	4 „
	0,0968 $BaSO_4$	0,0965 $BaSO_4$	— 0,0003	2,066 $5H_2O$	2,061 $5H_2O$	— 0,005	2 „	4 „
2,15 Fe_2Cl_6 }	0,0528 Fe_2O_3	0,0525 Fe_2O_3	— 0,0003	2,144 Fe_2Cl_6	2,132 Fe_2Cl_6	— 0,012	2 „	3 „
10,48 $MgCl_2$ }	0,2850 $Mg_2P_2O_7$	0,2841 $Mg_2P_2O_7$	— 0,0009	10,424 $MgCl_2$	10,392 $MgCl_2$	— 0,032	4 „	4 „
2,70 Traubenzucker	0,0584 Cu_2O in 10 *cc*	0,0586 Cu_2O in 10 *cc*	+ 0,0002	2,680 Traubenzucker	2,700 Traubenzucker	+ 0,020	2 „	4 „
Urin	0,0063 Eiweiss	0,0063 Eiweiss	± 0	0,126 Eiweiss	0,126 Eiweiss	± 0	3 „	3 „

gefertigt und von dem Hahnstopfen abnehmbar. Mittelst einer Feder greift der Griff in eine Nuth des Stopfens, so dass dieser gedreht werden kann. Das Scheidegefässs wird auf ein Holzklötzchen in die Centrifugenhülse gesetzt, nachdem der Griff abgenommen ist. Figur 7 d, e und f.

Bei der Untersuchung, respective Ausschüttelung, von Alkaloiden, Prüfung von Wein auf fremde Farbstoffe et cetera leistet dieser Apparat gute Dienste. Vor dem Schleudern ist der Glasstöpsel abzunehmen, da er sonst das Gefäss zerdrücken würde. Der Hahn ist nicht zu stark und mit consistentem Fett zu schmieren und fest einzudrücken.

Sämmtliche Apparate werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig ausgeführt und stehen unter Musterschutz. Genannte Firma hat auch eine speciell für diese Untersuchungen geeignete Centrifuge mit 4 Einsatzröhrchen (Figur 8) construirt. Die Geschwindigkeit derselben ist eine hohe, die Kraftaufwendung gering, und ist der Apparat mit einer sehr praktischen Lederschutztasche versehen.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen.

Von

Ingenieur **H. Koch.**

Die Scheidung des Kupfers in kupferarmen Eisensorten ist am zweckmässigsten auf den Umstand zu basiren, dass das erstere bei Behandlung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ im unlöslichen Rückstande verbleibt. Die geringen Spuren Kupfer werden also angereichert in diesem Rückstande, aus welchem das Metall durch Elektrolyse leicht zu isoliren ist. Wegen des niedrigen Kupfergehaltes ist eine grosse Einwage (100 *g*) erforderlich.

Zur Lösung von 100 *g* Stahlspänen dienen 400 *cc* verdünnte Schwefelsäure von 30^0 Baumé. Dieses Quantum wird in 2 Portionen zugefügt, die letzte Hälfte in der Wärme, nachdem die Reaction der ersten in der Kälte vorüber ist. Ein Zusatz von 0,5 *l* Wasser verhindert die Krystallisation der Vitriole beim Erkalten. Den kupferhaltigen, schwarzen Rückstand filtrirt man über ein Doppelfilter, löst ihn nach dem Trocknen und Glühen in einem grösseren Porzellantiegel von etwa 100 *cc* Inhalt mit einigen Cubikcentimetern rauchender Salz-

säure und dampft die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne. Die Salzmasse wird in etwa 20 *cc* Wasser und ebensoviel chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht aufgenommen und filtrirt in ein kleines Becherglas von etwa 150 *cc* Inhalt, in welchem die Flüssigkeit auf circa 120 *cc* mit Wasser zu verdünnen ist, so dass die angewandte Salpetersäure etwa $^1/_6$ der Lösung beträgt. Man setzt die letztere nunmehr nach Zusatz von einigen Tropfen einer verdünnten Oxalsäurelösung ($^1/_{20}$) der Einwirkung des galvanischen Stromes aus. Als positive Elektrode dient eine Platinspirale aus Draht von 1,3 *mm* Stärke, welche auf den Boden des Glases gestellt wird. Darüber hängt man, an einem Stativ befestigt, die negative Elektrode, ein cylindrisch zusammengerolltes Platinblech von etwa 9 $\times$ 3,5 *cm* Fläche mit angenietetem Draht als Handhabe.

Stromstärke circa 0,06 Ampère pro Probe,
Stromdichte « 0,094 « « *qdcm*;
Dauer der Fällung 9 bis 10 Stunden.

Kraftquelle: Meidinger-Batterie zu 4 hinter einander geschalteten Elementen, circa 30 *cm* hoch, 6 *l* Inhalt (Kugel 3 *l*) oder aber 2 auf Spannung geschaltete Accumulatorzellen mit einer Capacität von 8 Ampèrestunden.

Graues Roheisen erfordert wegen seines höheren Kohlenstoffgehaltes eine geringfügige Modification der vorstehend beschriebenen Methode. Die Einwage von 100 *g* hinterlässt hier beim Behandeln mit 400 *cc* Schwefelsäure von 30° Baumé in der Kälte und nach längerem Erwärmen der auf etwa 1 *l* verdünnten Lösung einen ziemlich bedeutenden, kohligen Rückstand, in welchem graphitische Kohle metallische Eisenpartikel einhüllt und gegen die Wirkung der Säure schützt. Es ist deshalb erforderlich, diesen Rückstand nach der Filtration in das Becherglas zurück zu spritzen und von Neuem mit etwa 200 *cc* Schwefelsäure von 30° Baumé bei Siedetemperatur einige Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) zu behandeln, um den Rest von Eisen aufzulösen.

Der nach dieser zweiten Behandlung mit siedender Säure verbleibende Rückstand wird auf das nämliche Filter gebracht, auf welchem er sich bereits nach der ersten Behandlung befand, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich mit dem Filter in einem Porzellantiegel eingeäschert. Die Asche behandelt man weiter, wie oben beschrieben.

Wird beim Auflösen des Eisens statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet, so erhält man ganz unbrauchbare Resultate. Das Kupfer verbleibt dann nur zum Theil in dem unlöslichen Rückstande, ein anderer Theil geht in die Lauge über und entzieht sich somit der Bestimmung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

In Bezug auf die Bestimmung der Dichte mittelst der Mohr'schen Wage weist Demichel[1]) darauf hin, dass wenn man (entsprechend dem Beschluss auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie im Jahre 1896) als Einheit für Bestimmung der Dichte diejenige des Wassers bei der Temperatur von 4° annimmt, eine Umrechnung der mit der Mohr'schen Wage erhaltenen Zahlen nöthig wird, weil die Mohr'sche Wage auf Wasser von 15° geaicht ist.

Ist V das Volumen des Senkkörpers der Wage, g die Dichte des Wassers bei 15°, a die Dichte der Luft, so ist der Gewichtsverlust beim Eintauchen des Senkkörpers $p = V\,(g - a)$. Bei einer anderen Flüssigkeit von der Dichte G würde der Gewichtsverlust $P = V\,(G - a)$ sein:

$$D = \frac{P}{p} = \frac{G - a}{g - a},$$

und da $g = 0{,}999160$ und $a = 0{,}001225$ ist, so ist:

$$D = 1{,}002069\;G - 0{,}001228$$

$$G = D - 0{,}002065\;D + 0{,}001225.$$

Bei einer Schwefelsäure von 66° Bé., welche nach Gay-Lussac $D = 1{,}8427$ hat, wird man mit der Mohr'schen Wage erhalten:

$$D = 1{,}002069 \times 1{,}8427 - 0{,}001228 = 1{,}8453,$$

also 0,026 Differenz. Eine Schwefelsäure, für welche die Dichte 1,843

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 287; durch Chem. Centralbl. 71, (5. Folge, 4. Jahrg.) 2, 754.

mit der Mohr'schen Wage bestimmt worden wäre, würde thatsächlich die nach der folgenden Gleichung berechnete Dichte G haben:

$$G = 1,843 - 0,002065 \times 1,843 + 0,001225 = 1,841.$$

Ueber den Endpunkt bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren der Silbertitration berichtet C. Hoitsema[1]). Nach Mulder betrachtet man als Endpunkt den Moment, bei welchem sowohl Kochsalz als Silbernitrat einen Niederschlag in der klaren überstehenden Flüssigkeit erzeugen. Nach Hoitsema entspricht dieser Punkt der Löslichkeit des Silberchlorids; das Product der Concentration seiner Jonen muss constant bleiben, ein Ueberschuss an Chlor- und Silberionen erzeugt Fällung. Hoitsema berechnet aus den Stas'schen Versuchen über die Empfindlichkeit der Reaction, dass man bei einem Gehalt von 1 Theil Chlorid in 6000000 Theilen Flüssigkeit eben noch eine Fällung beobachten kann.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks und des Stickstoffs berichten A. Villiers und E. Dumesnil[2]). Die Verfasser empfehlen die Wägung des Ammoniaks als Salmiak, ein Weg, der bekanntlich auch schon zu Titerstellung vorgeschlagen wurde. Handelt es sich um Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, so bedient man sich entweder des Kjeldahl'schen oder des Will-Varrentrapp'schen, von Péligot modificirten Verfahrens, um den Stickstoff vorher in Ammoniak überzuführen.

Der Vorschlag der Verfasser ist, obwohl keineswegs neu, beachtenswerth, und die Methode dürfte sicher Vorzüge sowohl vor der titrimetrischen, wie auch vor den gasvolumetrischen Methoden besitzen. Statt der beim Titrirverfahren vorzulegenden Normalsalzsäure legt man verdünnte Salzsäure vor.

Der Rückstand wird bei einer 105° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft und bei derselben Temperatur bis zur Constanz getrocknet.

Zum Nachweis der Schwefelsäure, schwefligen Säure und Kohlensäure in einem Salzgemisch bringt L. Giaconelli[3]) dasselbe in eine mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossene Flasche. Der Kork ist mit Gasentbindungsrohr und Trichterrohr versehen. Das Salz wird mit

---

1) Zeitschrift f. phys. Chem. **20**, 272; durch Journ. of the Chem. Soc. **70**, **2**, 624.

2) Comptes rendus **130**, 573.

3) Boll. chim. farm. **34**, 555; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 328.

Salzsäure aufgeschlossen und die Gase werden in eine Lösung von neutralem Natriumchromat und Kaliumhydroxyd geleitet. Die Kohlensäure wird absorbirt, ebenso die schweflige Säure aber unter Bildung von Sulfat. Im Kolbeninhalt wird Schwefelsäure nachgewiesen, in der Absorptionsflüssigkeit die beiden anderen Verbindungen.

Ueber Polarisationsapparate und Saccharimeter hat C. Reichert[1]) eingehende Mittheilungen gemacht, die sich neben einer Kritik der bekannten Apparate auf einige von dem Verfasser vorgeschlagene Verbesserungen beziehen. Ich kann hier nur auf dieselben verweisen.

Ueber Neuerungen an Polarisationsapparaten, welche die Firma Josef und Jan Fric eingeführt hat, berichtet A. Stift[2]). J. und J. Fric haben den Analysator so mit einem Kasten umschlossen, dass er völlig vor Staub geschützt ist, die Scala und den Nonius aus Glas hergestellt und den Apparat mit einer Vorrichtung zur Beleuchtung der Scala für künstliches und Tageslicht versehen. Die gleiche Firma hat auch eine neue Ablesevorrichtung hergestellt, bei welcher der Nonius weggelassen und durch eine mikroskopische Lupe mit Mikrometer-Ocular ersetzt wird. Beide Vorrichtungen sind zum Patent angemeldet.

Ueber ein neues Laboratoriums-Spectroskop mit regulirbarer Dispersion und Scala berichtet A. de Grammont[3]). Die Beschreibung des Apparates lässt sich in Kürze nicht wiedergeben, es sei deshalb auf das Original verwiesen.

Einen neuen Sterilisirapparat zur Gewinnung steriler Flüssigkeiten durch Filtration beschreibt J. Hausser[4]). Der Verfasser hat eingehende Studien über die Verwendung pulverförmiger und geglühter mineralischer Substanzen zu Sterilisirzwecken gemacht und gefunden, dass sich für den genannten Zweck speciell Kieselguhr eignet, die in sehr dünner Lage über einem doppelten Blatt Filtrirpapier, welches auf den Siebboden eines Porzellantrichters gelegt ist, ausgebreitet wird. Das Papier wird vor seiner Benutzung in heisses Wasser getaucht. Der Trichter steckt in der einen Bohrung eines doppelt durchbohrten Stopfens, dessen andere Bohrung ein Kugel-Rohr trägt, das zur Verbindung mit einer

---

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 91.

2) Mittheilungen der chem.-techn. Versuchsstationen des Centralvereins f. Rübenzuckerindustrie in der Oesterr. Ungar. Monarchie 113. Vom Verfasser eingesandt.

3) Comptes rendus **128**, 1564.

4) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **21**, 250.

Luftpumpe dient. Der Stopfen verschliesst den oberen Theil eines scheidetrichterähnlichen Rohres, dessen unterer, ausgezogener Theil in einen starkwandigen Schlauch mündet; dieser kann durch eine Klemmschraube geschlossen werden. Das untere Ende des Schlauches ist über ein Rohr gezogen, welches in den dreifach durchbohrten Stopfen einer weithalsigen Flasche mündet. Von den beiden anderen Bohrungen des Stopfens ist die eine mit einem Hahnrohr, die andere mit einem Kugelrohr mit Schlauch und Quetschhahn versehen; an das Kugelrohr kann ebenfalls eine Luftpumpe angeschlossen werden.

Der ganze Apparat wird vor seiner Verwendung, am Besten durch heisses Wasser, sterilisirt, dann erst legt man zwei Scheiben Filtrirpapier auf und giesst nun vorsichtig die in Wasser aufgeschlämmte Kieselguhr auf, und zwar zweckmässig in zwei Portionen, so dass man eine ganz gleichmässige Filtrirschicht erhält. Nachdem diese Vorbereitungen gemacht sind, kann die zu sterilisirende Flüssigkeit aufgegossen werden, von dem Filtrat können, je nach Bedarf, kleinere Mengen entnommen werden, ohne dass die Filtration unterbrochen werden muss.

Einen Druckregulator für Luftpumpen, den Hausser[1]) gleichfalls construirt hat, kann ich hier nur erwähnen.

Eine Saugpumpe, die, je nach der Stellung der Hähne, auch als Gebläse benutzt werden kann, hat Edwin Dowzard[2]) construirt. Ich kann auf den Apparat hier nur verweisen.

Ueber eine Fehlerquelle bei Verwendung von Bürettenschwimmern berichtet H. Thiele[3]). Da man mittelst der Schwimmer das Volumen zwischen zwei Flüssigkeitsmeniscen messen will und nicht dasjenige, welches zwischen den beiden Einstellungen der Schwimmermarken liegt, so können beide Volumina nur dann gleich sein, wenn das Bürettenrohr völlig cylindrisch ist.

Ist ein Bürettenrohr unten weiter als oben, so liest man mittelst des Schwimmers zu niedrig ab. Der Verfasser fand zum Beispiel bei einer Bürette von 50 *cc* Inhalt einen Minderwerth von 0,33 $^0/_0$. Der Fehler vermindert sich mit Verringerung der Entfernung zwischen Meniscus und Schwimmermarke, die meist unnöthig tief angebracht ist. Beim Kugelschwimmer liegen die Verhältnisse günstiger.

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **21**, 253.

2) Chem. News **81**, 53.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **6**, 172.

Der Erdmann'sche Schwimmer liefert nach Thiele ferner deshalb unrichtige Angaben, weil die Beschwerung nicht richtig gewählt ist, wodurch eine Schiefstellung im Bürettenrohr herbeigeführt wird.

Als genauestes Ablesen ohne Schwimmer empfiehlt es sich, den tiefsten Punkt des Meniscus abzulesen, da nur dieser von Reflectionserscheinungen frei ist, während der dunkle, über dem ersten liegende Meniscus von der unteren Beschattung der Bürette abhängig ist, er nähert sich dem ersten Meniscus um so mehr, je näher die beschattende Grenzlinie der Visirebene kommt.

Gegenüber den Angaben von Kreitling[1]), der sich principiell gegen die Anwendung der Schwimmer ausgesprochen hat, führt G. Lunge[2]) aus, dass die gemachten Beobachtungen sich wohl nur auf den Erdmann'schen Schwimmer beziehen dürften. Der Kugelschwimmer könne die von Kreitling erwähnten Fehler nicht zeigen und bleibe empfehlenswerth.

In einer neuen Arbeit, welche die Ergebnisse von Versuchen mit Kugelschwimmern enthält, theilt Kreitling[3]) mit, dass auch diese nicht empfohlen werden können. Die Einstellung des tiefsten Punktes des Meniscus auf die Marken unter Benutzung geeigneter Blenden empfiehlt der Verfasser als einfach und einwandfrei.

Zur Herstellung niedriger Temperaturen (bis zu — 4 bis 5°) bedient sich E. Sage[4]) der raschen Verdampfung des Aethers durch Einleiten oder Durchsaugen von Luft in einem besonderen Apparat. Dieser besteht aus einem theilweise mit Aether gefüllten, durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossenen Gefäss. In der mittleren, weiteren Bohrung steckt ein Reagensrohr, das in den Aether taucht und den Zweck hat, den abzukühlenden Körper (zum Beispiel ein flüssiges Oel, dessen Erstarrungspunkt man bestimmen will), aufzunehmen. Die zweite Bohrung nimmt ein bis zum Boden des Gefässes reichendes, aussen nach rechts gebogenes Einleitungsrohr auf, während die dritte Bohrung mit dem abwärts gerichteten Theil eines Liebig'schen Kühlers in Verbindung steht. Dieser hat den Zweck, den grössten Theil des Aethers zu condensiren und dem Gefäss wieder

1) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 37,
2) Zeitschrift für angew. Chemie 1900, S. 936.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 4.
4) Americ. Journ. of Pharm **68**, 677.

zuzuführen; ein kleinerer Theil wird in einem mit etwas Wasser gefüllten Gefässe von der Form einer Spritzflasche, welches sich an dem aufwärts gerichteten Theil des Kühlers befindet zurückgehalten.

Das Erstarren des zu untersuchenden Oeles lässt sich in dem Reagensrohr leicht beobachten, die Temperatur wird an einem eingesteckten Thermometer abgelesen.

Ein elektrisch heizbares Bad, welches zum Ersatz von Wasserbädern dienen soll und die Anwendung von Bunsenbrennern ausschliesst, beschreibt M. D. Sohon[1]). Die Vorrichtung hat die Form eines cylindrischen Wasserbades und besitzt auch die üblichen Ringe, um Gefässe verschiedener Grösse aufsetzen zu können. Im Innern des von 3 kurzen Füssen getragenen Cylinders befindet sich eine Spirale, die durch einen elektischen Strom zum Glühen gebracht wird. Um eine Strahlung der Wärme nach unten zu vermeiden, hat Sohon unter die Spirale eine Asbestplatte gelegt, die Spirale ist ferner in Kieselguhr eingebettet.

Einen doppelwandigen, elektrisch heizbaren Trockenschrank und Brutschrank beschreibt H. Hanfland[2]). Ich kann auf die Vorrichtung nur hinweisen[3]).

Eine Sicherheitspipette, welche Reinhardt[4]) beschreibt, ist eine gewöhnliche Vollpipette, die in ihrem oberen, engeren Theil mit einer zweiten, aber kleineren Erweiterung versehen ist. In dieser befindet sich ein kleiner Schwimmer, der, sobald die Flüssigkeit eine gewisse Höhe erreicht hat, luftdicht gegen die obere Verengerung gepresst wird. Die Gefahr des Uebersaugens wird also vermieden.

Der Schwimmer ist unten mit Rillen versehen, ein Abschluss nach unten ist demnach nicht möglich, und die Pipette kann ruhig auslaufen.

Auf eine Pipette von H. Seger und E. Cramer[5]) zum Abmessen bestimmter Salzsäuremengen zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in Kalk, Mergel, Cementrohmehl etc., kann ich nur verweisen.

---

1) The Journal of the American chemical Society **19**, 790.

2) Chemiker-Zeitung **24**, 1115.

3) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **40**, 540 und 795.

4) Pharm. Zeitung **45**, 797; durch Chem. Centralbl. **71**, (5. Folge, 4. Jahrg.) **2**, 1049.

5) Thonindustrie-Ztg. **19**, 580; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 328.

Die Verwendung des Kalkspaths zur Einstellung von Normalsäuren empfiehlt O. Masson[1]). Der Verfasser hat das volumetrische, sehr bekannte Verfahren zu einem volumetrisch-gravimetrischen umgestaltet, indem er eine genau gewogene Menge des Carbonats mit einer genau gemessenen aber ungenügenden Menge annähernd normal gestellter Salzsäure behandelt und den ungelösten, überschüssigen Kalkspath zurückwiegt.

Masson empfiehlt, den Kalkspath vor seiner Verwendung in kleine Stücke zu zerschlagen, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser abzuspülen, worauf er bei über 100^{0} getrocknet wird. Die getrockneten Stücke werden in einem Glase verwahrt. Von denselben wiegt man $2^{1}/_{2}$—$3^{1}/_{2}$ *g* in einem Becherglase von 80—100 *cc* ab, gibt 20 *cc* annähernd normale Salzsäure zu und bedeckt mit einem Uhrglase. Nach Beendigung der ersten Einwirkung wird etwa eine Stunde gekocht. Nach dieser Operation wird die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Theil decantirt und mit Wasser gewaschen, worauf man bei 110^{0} trocknet und zurückwiegt.

Ueber die Herstellung von Normalschwefelsäure berichtet A. Marshall[2]). Der Verfasser bedient sich der specifischen Gewichte der concentrirten Säuren um aus denselben den Procentgehalt abzuleiten. Zweckmässig verwendet man Schwefelsäure von 80 oder doch nahezu 80 $^{0}/_{0}$, weil kleine Fehler, sowohl im specifischen Gewicht selbst wie in der Ablesung der Temperatur, hier nur sehr geringe Fehler zur Folge haben. Eine Differenz von 0,001 im specifischen Gewicht, respective von $0{,}1^{0}$ C. entspricht nur einer Abweichung von 0,11 $^{0}/_{0}$ im Gehalt an Schwefelsäure.

Marshall empfiehlt die Bestimmung des specifischen Gewichtes entweder bei 15^{0} (S_{15}), $15{,}5^{0}$ ($S_{15,5}$) oder bei 18^{0} (S_{18}) auszuführen. Der Procentgehalt P wird dann nach drei empirisch gefundenen Formeln berechnet:

1. $P = 86 \times S_{15} - 69{,}00$
2. $P = 86 \times S_{15,5} - 68{,}97$ und
3. $P = 86 \times S_{18} - 68{,}82$.

---

1) Chem. News **81**, 73.
2) The Journal of the Society of Chem. Industry **18**, 4.

Für gewöhnliche Fälle reichen die nach den Formeln berechneten Werthe aus, für feinere Einstellungen empfiehlt Marshall die Verwendung zweier Tabellen, die den Vortheil haben, dass man nicht genau auf die Temperatur 15 oder 18° einzustellen hat, da diese Tabellen auch für Zehntelgrade ausgearbeit sind.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Trennung des Aluminiums vom Eisen haben F. A. Gooch und F. S. Havens[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches darauf beruht, dass wasserhaltiges Aluminiumchlorid ($AlCl_3$, $6 H_2O$) von concentrirter Salzsäure nur sehr wenig gelöst wird, während Eisenchlorid in dieser Säure leicht löslich ist. Die Löslichkeit des Aluminiumchlorids wird noch wesentlich gemindert, wenn die concentrirte Salzsäure mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers versetzt und die Mischung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird. Von 125000 Theilen dieses Salzsäure-Aethergemisches werden nur annähernd 5 Theile Aluminiumchlorid gelöst. Kleinere Mengen von Eisenchlorid werden von der Mischung leicht aufgenommen, grössere Eisenmengen bewirken dagegen die Abscheidung einer grünen, öligen Schicht von ätherischem Eisenchlorid, die erst wieder vollkommen mischbar wird, wenn man eine grössere Menge Aether hinzufügt. Hieraus folgt, dass für die Trennung kleiner Eisenmengen vom Aluminium ein Gemisch gleicher Volumtheile Aether und concentrirter Salzsäure genügt, während die Anwesenheit grösserer Eisenmengen einen entsprechend grösseren Aetherzusatz erfordert.

Bei Anwendung der Methode wurde die zu untersuchende Lösung von Aluminium- und Eisenchlorid auf ein kleines Volumen gebracht, mit 15 *cc* einer Mischung gleicher Theile starker Salzsäure und Aether versetzt und das Ganze unter möglichster Kühlung des Gefässes durch Wasser mit Chlorwasserstoffgas bei 15° C. gesättigt. Sodann wurden noch 5 *cc* Aether hinzugegeben, um eine vollständige Mischung herbeizuführen, und nochmals Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das abgeschie-

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 435.

dene Aluminiumchlorid wurde in einem Gooch'schen Tiegel auf Asbest gesammelt und mit einer durch Salzsäuregas vollkommen gesättigten Mischung von Aether und Salzsäure ausgewaschen. Zur Ueberführung des Aluminiumchlorids in Oxyd wurde dasselbe eine halbe Stunde bei 150° C. getrocknet und nach dem Ueberschichten mit etwa 1 *g* reinem Quecksilberoxyd zunächst langsam erhitzt und schliesslich auf dem Gebläse geglüht. Das abfiltrirte Aluminiumchlorid kann auch in Wasser gelöst und wie gewöhnlich mit Ammoniak gefällt werden.

Die mitgetheilten Beleganalysen, welche unter Anwendung von etwa 0,076 *g* Thonerde und 0,15 *g* Eisenoxyd, beide als Chlorid vorhanden, ausgeführt wurden, zeigen sehr befriedigende Ergebnisse; das Endvolumen der Flüssigkeit betrug bei diesen Versuchen 25—30 *cc*.

Die bei vorstehender Methode benutzte Reaction ist von F. S. Havens[1]) auch zur Trennung des Aluminiums vom Beryllium angewandt worden. Die concentrirte Lösung von Aluminiumchlorid und Berylliumchlorid wurde hierbei mit dem gleichen Volumen einer Mischung von gleichen Theilen starker Salzsäure und Aether versetzt und das Ganze bei 15° C. vollständig mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Darauf wurde ein dem Volumen der ursprünglichen Chloridlösungen gleiches Volumen Aether zugefügt und auf's Neue gasförmige Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag des Aluminiumchlorids wurde in einem Gooch'schen Tiegel auf Asbest gesammelt, mit einer Mischung gleicher Theile Salzsäure und Aether, die mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bei 15° C. gesättigt war, gewaschen und 30 Minuten bei 150° C. getrocknet. Man überdeckte dann den Niederschlag mit einer Schicht reinen Quecksilberoxyds, erhitzte den Tiegel erst vorsichtig über einer kleinen Flamme und glühte schliesslich über dem Gebläse.

Das Beryllium kann im Filtrat nach fast vollständigem Verdampfen der Salzsäure mit Ammoniak gefällt werden. Die Umwandlung des Berylliumchlorids in das Oxyd lässt sich auch ohne Fällung leicht durch Behandlung mit Salpetersäure und darauf folgendes Glühen erreichen. In diesem Falle wird die Berylliumlösung bis gerade zur Trockne eingedampft, wobei ein weitergehendes Erhitzen vermieden werden muss, da sich sonst Berylliumchlorid verflüchtigt. Dann werden einige Tropfen

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 16, 15.

starker Salpetersäure zugesetzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand erst gelinde, dann über dem Gebläse erhitzt.

Diese Umwandlung des Berylliumchlorids in das Nitrat kann in Platingefässen ausgeführt werden, ohne dass diese merklich angegriffen werden, sofern man nur dafür sorgt, dass jeder Ueberschuss an Salzsäure entfernt ist, bevor man den Trockenrückstand mit Salpetersäure versetzt.

Die vorliegenden Beleganalysen, bei welchen etwa 0,1 *g* Aluminiumoxyd und 0,02, beziehungsweise 0,1 *g* Berylliumoxyd, beide als Chlorid, in Anwendung kamen, ergaben günstige Resultate; das Endvolumen der Flüssigkeit betrug bei den Versuchen 12, beziehungsweise 30 *cc*.

Havens[1]) hat die Methode weiter mit gutem Erfolg zur Trennung des Aluminiums von Zink, Kupfer, Quecksilber und Wismuth benutzt. Die Abscheidung des Aluminiums als Chlorid und die Ueberführung des letzteren in Oxyd erfolgt in ganz ähnlicher Weise wie oben beschrieben.

Die Bestimmung des Zinks geschieht am einfachsten, indem man das saure Filtrat in einer Porzellanschale vorsichtig verdampft[2]) und das Chlorid durch wiederholtes Eintrocknen mit Salpetersäure vollständig in Nitrat überführt; das letztere wird alsdann in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne gebracht und nach dem Glühen als Zinkoxyd gewogen. Es zeigte sich, dass das Zinkoxyd stets etwas verunreinigt war, weil die Porzellanschale bei der längeren Einwirkung der starken Säuren angegriffen wird. Um diesen Fehler auszugleichen, brachte der Verfasser bei den Resultaten eine Correctur in Abzug, deren Werth durch Ausführung eines blinden Versuchs bestimmt wurde.

Zur Bestimmung des Kupfers wurde das saure Filtrat in einer Platinschale unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure verdampft und das Kupfersulfat durch Erhitzen auf Rothgluth in Oxyd übergeführt.

Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl bedienen sich W. A. Noyes und L. L. Helmer[3]) der nachstehenden Methode.

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **18**, 147.

2) Da die Flüssigkeit wegen des heftigen Entweichens des Aethers und der Salzsäure leicht spritzt, ist es vortheilhaft, einen schwachen Luftstrom über die Oberfläche derselben streichen zu lassen.

3) The Journ. of the Americ. chem. Soc. **23**, 675.

Man bringt in eine Flasche 200 *cc* Wasser und 8 *cc* reines Brom[1]) und gibt nach und nach 5 *g* Eisen oder Stahl hinzu, wobei man nach jedem Zusatz abkühlt. Nachdem die Lösung beendet ist, vertreibt man den geringen Ueberschuss von Brom, indem man einmal aufkocht, filtrirt den ungelösten Rückstand ab und wäscht denselben aus. Hierauf fügt man zu dem Rückstande etwas Natriumcarbonat, verbrennt das Filter über einer Weingeistlampe und beendet die Oxydation durch Zufügen von etwas Natronsalpeter. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, filtrirt und die Schwefelsäure im Filtrate in üblicher Weise bestimmt.

Nach einem zweiten Verfahren bringt man in eine Flasche 120 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 1 *g* Bromkalium und trägt allmählich 5 *g* Eisen in einer Mischung mit 7 *g* Kaliumchlorat ein, indem man hierbei, wenn nöthig, etwas abkühlt. Sobald sich das Eisen gelöst hat, bringt man die Lösung in eine Porzellanschale und verdampft unter Ausschluss der Verbrennungsproducte des Leuchtgases zur Trockne. Den Abdampfungsrückstand nimmt man mit concentrirter Salzsäure auf, verdünnt, filtrirt und behandelt den abfiltrirten Rückstand wie zuvor angegeben.

Die nach dem ersten oder zweiten Verfahren erhaltene Lösung bringt man in einen 500 *cc* fassenden Messkolben, in welchem sich 130 *cc* 10 procentiges Ammoniak befinden; man füllt bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem stark alkalischen Filtrate werden 300 *cc* in einem weiten Becherglase bis auf etwa 100 *cc* verdampft, indem man auch hierbei die Berührung mit den Verbrennungsproducten des Leuchtgases vermeidet, dann mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit 10 *cc* Chlorbaryumlösung gefällt. Aus dem gewogenen Baryumsulfat, dem man $^3/_5$ des aus dem Rückstande erhaltenen Baryumsulfats hinzuaddirt, ergibt sich die Menge des Schwefels aus 3 *g* Eisen.

Bei gleichen Eisensorten dürfte die Schwefelmenge, welche sich im Rückstande findet, nahezu gleich sein, so dass es genügt, den Schwefel in der Lösung zu bestimmen und für den Schwefel im Rückstande eine Correctur anzubringen. In solchem Falle kann die Lösung direct, ohne Filtration des Rückstandes, in das Ammoniak gegossen werden, wodurch sich die Methode wesentlich vereinfacht.

---

[1]) Die Verfasser benutzten Brom, welches sie mit etwas trockenem Natriumcarbonat gemischt und aus einer Retorte abdestillirt hatten.

Beide Aufschliessungsverfahren gaben nach den mitgetheilten Beleganalysen gut übereinstimmende Zahlen.

Bei der Analyse von hochprocentigem Ferrosilicium hat G. Watson Gray[1]) die Beobachtung gemacht, dass ein solches Calcium enthielt. Während niederprocentiges Ferrosilicium durch Säuren, eventuell unter Zusatz von Brom, gelöst wird, widersteht hochprocentiges Ferrosilicium bei dieser Behandlung und muss, sofern Calcium und Magnesium zu berücksichtigen sind, durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat, beziehungsweise Natriumkaliumcarbonat, aufgeschlossen werden. Man mischt 1 *g* des fein gepulverten Ferrosiliciums in einem Platintiegel mit 4 *g* kohlensaurem Natronkali, bedeckt und erhitzt über einem Bunsen-Brenner. Nachdem die erste, sehr heftige Reaction vorüber ist, erhitzt man stärker, bis der Aufschluss beendet ist. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt und möglichst vollständig in eine Porzellanschale gebracht. Den Tiegel spült man zunächst mit Salzsäure nach, bringt dieselbe zur Hauptlösung und entfernt dann die an den Wandungen des Tiegels noch haftenden Reste durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat. Die Lösung dieser Schmelze kann gleichfalls mit der Hauptlösung vereinigt werden, wenn man nicht vorzieht, die Lösung für sich mit Ammoniak zu fällen und Niederschlag, sowie Filtrat entsprechend mit der Hauptmenge zu vereinigen.

Der Inhalt der Schale wird zum Kochen erhitzt und, nachdem sich das schwammige Eisen gelöst hat, mit 10 *cc* Salpetersäure oxydirt. Hierauf wird die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden und bestimmt. Den nach dem Verflüchtigen der Kieselsäure verbleibenden Rückstand, welcher die Hauptmenge des etwa vorhandenen Chroms und Wolframs enthält, schmilzt man mit kohlensaurem Natronkali oder mit Kaliumbisulfat.

Im Filtrate von der Kieselsäure erfolgt die Bestimmung der übrigen Bestandtheile nach den gebräuchlichen Methoden. Zu bemerken ist, dass der Verfasser es für nöthig hält, den durch Fällung mit Ammon erhaltenen Niederschlag auf Kieselsäure zu prüfen, indem man den geglühten Niederschlag in Salzsäure löst und die Lösung zur Trockne verdampft.

Die Bestimmung des Phosphors und des Schwefels kann, wie bei dem Ferrochrom, in einer Probe vorgenommen werden. Auch bei der

---

[1]) Journ. of the soc. of. chem. industry **20**, 538.

Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffs verfährt man nach dem Verfasser wie bei dem Ferrochrom. Man reibt[1]) 0,5 *g* der sehr fein gepulverten Substanz mit 5 *g* ausgeglühtem Kupferoxyd in einem Achatmörser zusammen, mischt mit 7 *g* frisch ausgeglühtem, geschmolzenem Bleichromat, bringt in ein Porzellanschiffchen und glüht $2^1/_2$ Stunden in einem Verbrennungsofen im Sauerstoffstrom. Die Ausführung eines blinden Versuchs mit Kupferoxyd und Bleichromat ist hierbei stets anzurathen.

Es muss hier auf eine Arbeit von Fred. W. Bauer[2]) hingewiesen werden, welcher die verschiedenen Aufschliessungsverfahren des Ferrosiliciums vergleichend geprüft und dabei festgestellt hat, dass sich durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei der Bestimmung des Siliciums zu niedrige Resultate ergeben.

Gut übereinstimmten folgende 4 Methoden, welche bei Anwendung derselben Probe lieferten:

1. Directe Schmelzung mit Natriumsuperoxyd 16,25 °/₀ Silicium.
2. Oxydation mit Bromsalzsäure und nachfolgendes Verdampfen . . . . . . 16,09 °/₀ «
3. Oxydation mit Bromsalzsäure . . . . 16,04 °/₀ «
4. Anhaltendes Kochen mit Königswasser mit nachfolgendem Verdampfen . . . . 15,94 °/₀ «

Bei der directen Schmelzung derselben Probe mit kohlensaurem Natron wurden nur 15,66 °/₀ Silicium gefunden.

Eine einfache Reaction zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspath hat W. Meigen[3]) gefunden. Dieselbe besteht darin, dass man die fein zerriebene Substanz einige Minuten mit einer verdünnten Kobaltnitratlösung kocht. Bei Anwesenheit von Aragonit erhält man einen lilarothen Niederschlag von basischem Kobaltcarbonat. Kalkspath bleibt auch bei längerem Kochen ganz weiss oder färbt sich höchstens etwas gelblich, letzteres namentlich bei Gegenwart von organischer Substanz. Die gleiche Reaction wie Aragonit geben auch Baryum- und Strontium-, nicht aber Magnesiumcarbonat, während Calciumphosphat in Kobaltnitratlösungen einen blauen Niederschlag hervorruft.

---

[1]) Einfaches Mischen genügt nicht.

[2]) Iron Age **65**, 11.

[3]) Centralblatt für Mineralogie etc. 1901, S. 577; vom Verfasser eingesandt.

Mit Hülfe dieser Reaction ist es leicht zu entscheiden, ob der von Thieren oder Pflanzen abgeschiedene kohlensaure Kalk der Form des Aragonits oder des Kalkspaths entspricht.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung und Beurtheilung der Eierteigwaaren. Nach M. Mansfeld[1]) sind fast alle im Handel vorkommenden fabrikmässig hergestellten Teigwaaren künstlich gefärbt, und zwar mit Safran oder mit Theerfarbstoffen. Dies gilt auch für die wirklich mit Eiern hergestellten Producte. Die Fabrikanten behaupten, die künstliche Färbung nicht entbehren zu können, weil einerseits die Intensität der natürlichen Färbung des Eidotters ausserordentlich schwankt, und andererseits weil die Gelbfärbung ungefärbter Waare bei der Aufbewahrung verblasst und die Waare unverkäuflich wird. Aehnliche Gründe führten zur Färbung der Butter, sowie auch zur Duldung der Kupferung grüner Gemüseconserven innerhalb gewisser Grenzen. Der Verfasser hält es deshalb nicht für gerechtfertigt, eine Teigwaare wegen der künstlichen Färbung allein als verfälscht zu erklären.

Eine Nachprüfung der Grundlagen von Juckenack's Untersuchungsmethode[2]) führte zu vollständiger Bestätigung. Ist sonach der Gehalt an alkohollöslicher Phosphorsäure ein sicheres qualitatives Merkmal in Beziehung auf die Verwendung von Eiern, so unterlässt es Mansfeld andererseits, nach Juckenack's Vorgang aus der Analyse auch Schlüsse auf die Anzahl der verwendeten Eier zu ziehen, und zwar deshalb, weil die Ergebnisse in den von ihm untersuchten Fällen in dieser Beziehung nicht mit den Angaben der Fabrikanten der betreffenden Waare übereinstimmten.

Der Verband deutscher Teigwaarenfabrikanten[3]) nahm in seiner Versammlung am 10. September 1900 folgende Resolution an:

---

[1]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **4**, 442.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 498.
[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **7**, 39.

»Teigwaaren sind ausschliesslich aus Mahlproducten von nacktem oder bespelztem Weizen (Weichweizen- oder Hartweizen-Mehlen und Griesen) herzustellende Erzeugnisse, welche auch mit unschädlichen Substanzen gefärbt oder mit Eiern gemischt sein können.«

»Die Anwendung oder der Zusatz von anderem Rohmaterial bei der Teigwaarenfabrikation (beispielsweise von Kartoffelmehl, Bohnenmehl, Reismehl, Maismehl und Griesen aus Mais, Abfällen der Reis- und Stärkefabrikation etc.) sind als Fälschung im Sinne des Gesetzes betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln etc. vom 14. Mai 1879 anzusehen.«

»Unter Eiernudeln sollen Nudeln verstanden sein, welchen mindestens 150 Eier, gleich 7,5 *l* auf 100 *kg* beigemischt sind.«

Qualitativer Nachweis von Alkoholen in wasserhaltigen Aethern, Fruchtessenzen des Handels etc. R. Grassini[1]) fügt zu 2 bis 3 *cc* einer 5 procentigen Kobaltchlorürlösung 2 bis 3 *cc* Rhodankaliumlösung und lässt alsdann aus einer Pipette unter sanftem Schütteln die zu prüfende Flüssigkeit hinzufliessen. Bei Gegenwart von Aethyl-, Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol färbt sich die obere Schicht nach einigem Stehen mehr oder weniger intensiv blau. Ester oder Aether geben die Reaction nicht. Ein Nickelgehalt des Kobaltsalzes stört nicht.

Als Reagens auf Saccharin und Salicylsäure benutzt E. Riegler[2]) diazotirtes p-Nitranilin. In einen 250 *cc* fassenden Messkolben bringt man 2,5 *g* p-Nitranilin, 25 *cc* destillirtes Wasser und 5 *cc* concentrirte Schwefelsäure. Die klare Lösung verdünnt man mit 25 *cc* Wasser, schüttelt um und fügt eine Auflösung von 1,5 *g* Natriumnitrit in 20 *cc* Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit füllt man zur Marke auf. Das Reagens lässt sich im Dunkeln sehr lange unzersetzt aufbewahren; sollte es sich trüben, so braucht man es nur zu filtriren.

Man fügt in einem Scheidetrichter zu einer Lösung von etwa 10 bis 20 *mg* Saccharin in 10 *cc* destillirtem Wasser 2 Tropfen 10 procentige Natronlauge und alsdann tropfenweise unter Umschwenken so viel von obiger Diazolösung, bis die grüngelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet (etwa 10 Tropfen). Nun fügt man 10 *cc* Aether hinzu, schüttelt eine halbe Minute tüchtig um und zieht nach erfolgter Trennung die wässerige Schicht ab. Gibt man nunmehr zu der Aetherlösung 20 bis 30 Tropfen

---

1) Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **55**, 837.
2) Pharmaceut. Centralhalle **41**, 463.

10 procentige Natronlauge, so bemerkt man in der Berührungszone einen grünen Ring und beim Schütteln färbt sich die Aetherlösung grün. Lässt man die wässerige Schicht abermals ab und schüttelt die grüne Aetherlösung mit 5 *cc* concentrirter Ammoniakflüssigkeit durch, so wird sie entfärbt und die Ammoniaklösung wird blaugrün.

Um Saccharin in irgend einer Substanz nach dieser Methode nachzuweisen, muss man dasselbe vor Allem mit Aether extrahiren und den Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges in obiger Weise behandeln.

Verfährt man in völlig gleicher Weise mit Salicylsäure, so bleibt die Aetherlösung beim Schütteln mit der Natronlauge farblos; dagegen färbt sich letztere intensiv roth. Schüttelt man nach Entfernung der Natronlauge die farblose Aetherlösung mit dem Ammoniak, so färbt sich auch dieses schön roth.

Bei Mischungen von Saccharin und Salicylsäure beobachtet man eine grün gefärbte Aetherlösung über der rothen Natronlauge. Zieht man diese ab und schüttelt den Aether mit 5 *cc* concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich diese violett.

Für den Ausfall der Reactionen ist es nöthig, das Saccharin, beziehungsweise die Salicylsäure, in möglichst reinem Zustande zu isoliren.

Extract- und Säurebestimmung im Wein. Fr. Freyer[1]) schlägt vor, wegen der subjectiven Momente, die bei der Extractbestimmung im Weine das Resultat beeinflussen können, und von welchen nach ihm namentlich die Wahl des Zeitpunktes, zu welchem die Schale vom Wasserbade entfernt werden soll, nicht in hinreichender Weise durch Vereinbarung geregelt werden kann, die directe Extractbestimmung völlig zu verlassen. An ihre Stelle sollte nach ihm allgemein auch bei trockenen Weinen die indirecte Bestimmung treten, und zwar aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Weines unter Benutzung der Tabellen von Haas oder Windisch.[2])

---

[1]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **4**, 129.

[2]) Die günstigen Erfahrungen, die man in Deutschland gemacht hat, seitdem man sich auf die Arbeitsvorschrift von Möslinger (vergl. diese Zeitschrift **36**, 413) einigte, in welcher gerade dem besprochenen Punkte besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird, scheinen mir nicht für obigen Vorschlag zu sprechen. Dazu kommt, dass eine Differenz in der Bestimmung des specifischen Gewichtes um eine Einheit der vierten Decimale — welche sehr leicht vorkommen kann — bereits einer Extractdifferenz von 0,03 *g* in 100 *cc* entspricht, während die Möslinger'sche Vorschrift meist viel nähere Uebereinstimmung ergibt. Schliesslich ist von allen indirecten Verfahren das vorgeschlagene gerade das allerunsicherste, wie unter Anderem aus den Auseinandersetzungen von W. Fresenius, diese Zeitschrift **38**, 35, hervorgeht. L. G.

Den Begriff der »freien Säuren« möchte der Verfasser anders definiren als bisher, und zwar auf Grund folgender Erwägung. Wenn ein Wein 1,688 *g* Extract und 0,688 *g* freie Säuren (im bisherigen Sinne) in 100 *cc* enthält, so beträgt sein Extractrest 1,000 *g*. Verliert er nun durch Ausscheidung noch 0,188 *g* Weinstein, so vermindert sich die Säure zugleich nur um 0,075 *g*. Der Wein enthält jetzt nur noch 1,500 *g* Extract und 0,613 *g* freie Säuren, der Extractrest beträgt also nur noch 0,887 *g* in 100 *cc*. Freyer schlägt zur Vermeidung solcher Differenzen vor, als freie Säuren nur jene Säuremenge anzuführen, welche von der Gesammt-Acidität nach Abzug des für die Titration des Weinsteines verbrauchten Alkalis übrig bleibt. Der Extractrest wäre dann gleich dem (zuckerfreien) Gesammtextracte minus Weinstein und minus freie Säuren.[1])

Nachweis von Lakritze im Wein. Nach G. Morpurgo[2]) wird Lakritzensaft gar nicht selten als extractvermehrender Zusatz bei der Weinverfälschung benutzt. Den eventuellen Nachweis desselben gründet der Verfasser auf einen Hauptbestandtheil der Lakritze, auf das Glykyrrhizin-Ammoniak. Zuerst wird in folgender Weise auf Ammoniak geprüft. In einen Erlenmeyer-Kolben von 150 *cc* Inhalt bringt man 2 *g* Magnesiumhydroxyd und lässt aus einer Pipette 25 *cc* Wein hinzufliessen; dann schliesst man mittelst eines Korkes, an dem ein befeuchteter Streifen rothen Lackmuspapiers befestigt ist. Falls bei gewöhnlicher Temperatur das Papier nicht binnen 10 Minuten gebläut wird, ist Lakritze in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Andererseits lassen sich auf diesem Wege 0,5 *g* Lakritze in 1 *l* Wein noch entdecken. Tritt die Reaction erst später ein, so ist sie nicht beweisend.[3])

---

[1]) Der Verfasser übersieht offenbar, dass der Säurerückgang von Jungweinen in Folge von Weinsteinausscheidung thatsächlich zugleich mit einem Rückgang an Substanzen verknüpft ist, die dem Extract zuzuzählen sind, nämlich mit Ausscheidung des nicht sauer reagirenden abgesättigten Halbmoleküls der Weinsteinsäure und des Kalis. Die vorgeschlagene erkünstelte Constanz des Extractrestes wird aber vor Allem dadurch gestört, dass der Säurerückgang wesentlich auf ganz andere Vorgänge als auf Weinsteinabscheidung zurückzuführen ist. L. G.

[2]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **2**, 361.

[3]) Ueber den Ammoniakgehalt der Naturweine vergleiche unter Anderem meine „Chemie des Weines", S. 149. L. G.

In zweifelhaften Fällen oder behufs Controle des Resultates muss die Ammoniak-Reaction durch den Nachweis des Glykyrrhizins ergänzt werden. Je nach dem Extractgehalt werden 100 bis 250 *cc* Wein mit Glaspulver versetzt und auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Dann wird mit etwas Citronensäure stark angesäuert, mit 95 procentigem Alkohol verrieben, die alkoholische Lösung filtrirt und der Rückstand zweimal mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Filtrate werden bis zur dicken Syrupconsistenz eingeengt, mit 20 *cc* Alkohol verrieben und schliesslich mit 50 *cc* Aether versetzt. Dann wird die Flüssigkeit einige Stunden bei Seite gestellt. Bei Anwesenheit von Lakritze bildet sich ein brauner Bodensatz, der an der Gefässwand haftet, so dass die ätherische Lösung einfach davon abgegossen werden kann.[1]) Ist dies geschehen, so wird der Kolben einige Minuten auf dem Wasserbade getrocknet und die braune Masse in einigen Tropfen Wasser aufgelöst. Mit Ammoniak versetzt färbt sie sich grünlichbraun und zeigt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade den charakteristischen Geruch und Geschmack der Lakritze. Sehr extract- und farbstoffreiche Weine hinterlassen ebenfalls einen Rückstand; derselbe besitzt jedoch nicht süssen, sondern herben Geschmack.

Bestimmung des Zuckers in Transparentseifen. Transparentseifen werden im Handel meist als »Glycerinseifen« bezeichnet. Doch enthalten dieselben nicht immer Glycerin als Füllmaterial, sondern häufig an dessen Stelle etwa 10 bis 15 $^0/_0$ Rohrzucker. Nach Fr. Freyer[2]) kann man den Rohrzuckergehalt solcher Seife ermitteln, indem man die Fettsäuren zunächst aus der Lösung als Barytsalze ausfällt und die verbleibende Flüssigkeit dann polarimetrisch, sowie gewichtsanalytisch untersucht.

Man löst 16,28 *g* Seife (entsprechend $^1/_4$ des saccharimetrischen Normalgewichtes für 250 *cc* [3]) auf dem Wasserbade in circa 50 bis

---

[1]) In dieser wäre etwa anwesendes Saccharin oder Dulcin vorhanden und eventuell darin nachzuweisen. Das geschieht durch Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit einigen Tropfen Wasser und erneutes Eindampfen nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Bleiessig. Der alkoholische Auszug dieses Rückstandes liefert ein wasserhelles Filtrat, welches beim Verdunsten eventuell den reinen Süssstoff hinterlässt.

[2]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung 3, 25.

[3]) Diese Zahl bezieht sich auf Mohr'sche Cubikcentimeter; für wahre Cubikcentimeter wären 16,25 *g* abzuwiegen. L. G.

100 *cc* Wasser, versetzt die heisse Lösung unter starkem Umrühren mit 10procentiger Chlorbaryumlösung, bis bei weiterem Rühren keine Schaumbildung mehr eintritt. Man verbraucht hierzu meist etwa 40 *cc*. Nach dem Erkalten füllt man die breiartige Masse auf 260 *cc* auf, indem man für das Volumen des Niederschlages einen Mittelwerth von 10 *cc* annimmt. Man filtrirt nunmehr und polarisirt einen Theil des klaren Filtrates direct. Ferner invertirt man 50 *cc* Filtrat in bekannter Weise durch 5 Minuten langes Erhitzen mit 5 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.125 auf 70 ° C. Die invertirte Flüssigkeit wird bei 20° C. polarisirt; ein Theil derselben dient, eventuell nach entsprechender Verdünnung, zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung mit Fehling's Lösung.

Aus diesen Ergebnissen berechnet man den Rohrzuckergehalt entweder aus der directen Polarisation oder nach Clerget's Formel. Auch kann man aus ihnen in der Weise, wie es in der deutschen amtlichen Anweisung vorgeschrieben ist[1]), Schlüsse auf die Gegenwart von Dextrin, Stärkezucker und Invertzucker ziehen. Wegen der ziemlich starken Verdünnung der Lösungen müssen die Polarisationen sehr genau abgelesen werden.

Bestimmung von Stärkezucker in Degras. Die Beschwerung des Leders mit Stärkezucker[2]) geschieht sehr häufig derart, dass der Zucker dem Leder beim Einfetten einverleibt wird. Zu diesem Zweck wird bereits zuckerhaltiges Degras im Handel dargeboten. Zur Bestimmung des Dextrosegehaltes wiegt G. Posetto[3]) 10 *g* Degras auf einem Stück Pergamentpapier ab, bringt dasselbe in einen Glastrichter und spült das Degras mit heissem Wasser in einen Messkolben von 250 *cc* Inhalt. Man wäscht mit heissem Wasser Papier und Trichter so lange nach, bis die Oberfläche der auf der Flüssigkeit schwimmenden Fettschicht die Marke erreicht. Man verschliesst den Kolben, schüttelt kräftig um, öffnet, lässt im Wasserbade absetzen und schüttelt wieder um. Nach abermaligem Absetzen der Fettschicht fügt man so viel Wasser zu, dass die wässerige Flüssigkeit genau bis zur Marke steht. Dann schüttelt man abermals um, lässt absetzen, schleudert durch eine schnelle

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **32**, A. V. u. E. *1* bezw. *15*. — Ferner J. Mayrhofer, diese Zeitschrift **35**, 624.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 206.

[3]) Giornale di farmacia 1899, S. 433; durch Pharmaceutische Centralhalle **41**, 357.

Bewegung die Fettschicht aus dem Kolben heraus und benutzt einen aliquoten Antheil der wässerigen Flüssigkeit (heiss gemessen) zur Zuckerbestimmung mittelst Fehling's Lösung.

Nicotinbestimmung im Tabak. R. Hefelmann[1]) fand, dass an Stelle einer Extraction des Tabaks ein blosses Ausschütteln des mit alkoholischer Natronlauge durchfeuchteten Tabakspulvers mit Aether genügt. Man gibt 20 *g* bei 50 ⁰ im Trockenschranke oder Exsiccator getrockneten Tabakspulvers in ein 300 *cc*-Pulverglas mit gut eingeriebenem, mit Wasser angefeuchtetem Stöpsel, fügt 20 *cc* 6 procentige alkoholische Natronlauge hinzu und schüttelt so lange stark um, bis der Tabak gleichmässig durchfeuchtet ist. Hierauf pipettirt man 200 *cc* Aether hinzu, schüttelt wiederholt um und lässt bis zur Klärung der Aetherlösung stehen.

Handelt es sich nur um eine angenäherte Nicotinbestimmung, so pipettirt man 50 *cc* der geklärten Aetherlösung in eine Porzellanschale ab und lässt den Aether bei starkem Luftstrom unter dem Abzug verdunsten. Hierbei entweicht zugleich alles Ammoniak, während sich Nicotin nicht verflüchtigt. Der Verdunstungsrückstand, der neben Nicotin ein schmieriges, grüngelb gefärbtes Harz-Fettgemisch enthält, wird mit 10 *cc* neutralisirtem Alkohol und 50 *cc* Wasser aufgenommen und mit $^1/_{50}$ normaler Schwefelsäure und frischer Cochenilletinctur oder 1 procentiger alkoholischer Hämatoxylinlösung als Indicator bis zum Umschlag in Gelbroth, beziehungsweise Gelb, titrirt. Trotz des Harzes kann man bei einiger Uebung den Umschlag scharf erkennen.

Für exacte Bestimmungen zieht der Verfasser es vor, 50 *cc* des Aetherextractes nach R. Kissling[2]) aus dem Wasserbade abzudestilliren, nach dem Erkalten einige Tropfen Natronlauge und 10 *cc* Wasser hinzuzusetzen und das Nicotin mit Wasserdämpfen überzutreiben. Sobald 400 *cc* übergegangen sind, befindet sich alles Nicotin im Destillat und wird in gleicher Weise, wie oben, titrirt.

Bestimmung der Verseifungszahl. Als Indicator bei der Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl dunkler Fette wurde schon früher von de Negri und Fabris das Alkaliblau (Natriumsalz der Triphenylrosanilinmonosulfosäure) empfohlen. Nach J. Freundlich[3]) ist jedoch nicht jede Handelsmarke des genannten Farbstoffes

---

[1]) Pharmaceutische Centralhalle **39**, 523.

[2]) Diese Zeitschrift **21**, 75.

[3]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **4**, 441,

hierzu brauchbar; er fand die Marke II/O L. A. der Höchster Farbwerke als besonders geeignet. Für jede Titration benutzt man 10 *cc* einer circa 2 procentigen Lösung des Farbstoffes in 96 procentigem Alkohol.[1])

Um die Nachtheile zu vermeiden, welche die Verwendung des Phenolphtaleïns als Indicator bei der Bestimmung der Verseifungszahl bietet, wenn die Verseifungslauge Kohlensäure anzieht, empfiehlt O. Schmatolla[2]) folgendes Verfahren. Er verseift mit wässeriger Normal-Kalilauge, salzt die Seife mit Kochsalz aus, filtrirt die Unterlauge ab und wäscht die Seife wiederholt mit Kochsalzlösung aus. Die vereinigten Filtrate werden mit Normal-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator zurücktitrirt. Die Chemische Revue bemerkt an der citirten Stelle, wohl mit Recht, diese Methode sei offenbar weder besser, noch zuverlässiger, noch bequemer, noch rascher ausführbar als die allgemein übliche.

Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffin. R. Kissling[3]) empfiehlt hierzu folgendes Verfahren, welches eine Ausgestaltung eines bereits früher[4]) von ihm mitgetheilten ist. In ein starkwandiges Bechergläschen — die Grösse desselben ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung — bringt man soviel (etwa 10—30 *g*) geschmolzenes, völlig klares Paraffin (bezw. Ceresin, Talg etc.), dass beim Umrühren der geschmolzenen Masse mittelst eines Thermometers die Kugel des letzteren sich stets noch einige Millimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Das Thermometer ist zweckmässig nicht länger als 200 *mm*; in den meisten Fällen wird man das den amtlichen Petroleumprobern beigegebene Wasserbadthermometer benutzen können.

Das mit Paraffin etc. beschickte Bechergläschen wird nun durch Erwärmen oder Abkühlenlassen auf eine den Erstarrungspunkt um circa 10 ° C. überschreitende Temperatur gebracht und dann in ein

---

1) Auch ich befand den genannten Indicator gelegentlich der Analyse eines dunklen Harzes als sehr geeignet. Ich bemerke noch, dass meine Versuche einerseits bestätigten, dass die angegebene, relativ grosse Menge Farbstoff (0,2 *g*) thatsächlich behufs scharfer Erkennung des Umschlags erforderlich ist. Andererseits überzeugte ich mich davon, dass ein Verbrauch an Säure oder Alkali durch den Farbstoff selbst nicht erfolgt. L. G.

2) Apotheker-Zeitung 1901, S. 425; durch Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie 8, 190.

3) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie 8, 141.

4) Chemiker-Zeitung 22, 209.

mit Wasser von gleicher Temperatur beschicktes Becherglas eingesetzt, dessen Durchmesser etwa 10 *mm* grösser ist als der des ersteren. Das Wasserniveau soll etwa 20 *mm* höher stehen als das Niveau des geschmolzenen Paraffins.

Die zu prüfende geschmolzene Masse wird nun mit dem Thermometer so lange gleichmässig umgerührt, bis die Ausscheidung von Flocken beginnt. Der in diesem Moment vom Thermometer angezeigte Wärmegrad gilt als Erstarrungstemperatur.

Das Verfahren liefert auf 0,1 ° C. übereinstimmende Werthe.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Prüfung von Jodeosin (Tetrajodfluoresceïn) lässt das D. A. B. IV in einer Flasche aus weissem Glase 100 *cc* Wasser mit einer 1 *cm* hohen Schicht Aether übergiessen, einen Tropfen Hundertstel-Normal-Salzsäure und 5 Tropfen Jodeosinlösung[1]) zufügen; nach kräftigem Umschütteln soll die wässerige, untere Schicht ungefärbt bleiben; nach Zusatz von zwei Tropfen Hundertstel-Normal-Kalilauge zu dieser Mischung soll die untere, wässerige Schicht nach kräftigem Umschütteln blassrosa gefärbt werden. Nach E. Merck[2]) hält diese Prüfung auch das reinste Tetrajodfluoresceïn nicht aus, wenn man ein destillirtes Wasser anwendet, welches in Glasflaschen und Glasballons aufbewahrt wird, da ein solches Wasser so viel Alkali enthält, dass es unmöglich ist 100 *cc* davon mit einem Tropfen Hundertstel-Normal-Salzsäure Jodeosin gegenüber sauer zu machen; er schlägt deshalb vor, der Prüfungsvorschrift des D. A. B. IV folgende Fassung zu geben:

»In einer Glasstöpselflasche aus weissem Glase übergiesst man 100 *cc* Wasser nach Zugabe von 5 Tropfen Jodeosinlösung mit einer 1 *cm* hohen Schicht Aether. Alsdann lässt man aus einer Bürette tropfenweise Hundertstel-Normal-Salzsäure zufliessen, indem man nach jedem Tropfen kräftig durchschüttelt, bis die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Hierauf gibt man abermals 5 Tropfen Jodeosinlösung zu. Nach

---

1) 1 Theil Jodeosin ist in 500 Theilen Weingeist zu lösen.

2) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 32.

erneutem Schütteln darf sich die wässerige Schicht nicht rosa gefärbt haben, oder eine etwa entstandene Färbung muss doch auf Zusatz von einem Tropfen Hundertstel-Normal-Salzsäure wieder verschwinden.«

Unter der Bezeichnung Jodeosin kommt im Handel nicht nur das reine Tetrajodfluoresceïn, sondern auch dessen Kalium- und Natriumverbindung vor, ferner auch das Dijodfluoresceïn und seine Alkaliverbindungen, die gleichfalls als Indicatoren in der Alkalimetrie angewandt werden können. Zur Prüfung, ob reines Tetrajodfluoresceïn oder seine Alkaliverbindung vorliegt, dient die Löslichkeit des Präparates in Aether und Wasser. Das von dem D. A. B. IV aufgenommene reine Tetrajodfluoresceïn ist in Aether, aber nicht in Wasser, löslich, während die Alkaliverbindungen des Jodeosins nur von Wasser, aber nicht von Aether, aufgenommen werden.

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist das käufliche Jodeosinnatrium der badischen Anilin- und Sodafabrik für die titrimetrische Alkaloidbestimmung eben so geeignet wie das nach Mylius und Förster[1]) gereinigte und nochmals aus Alkohol und Aether umkrystallisirte Tetrajodfluoresceïn.

Ueber die Prüfung von Hydrargyrum chloratum. Entgegen der Vorschrift des D. A. B. III lässt das D. A. B. IV das Quecksilberchlorür in der Weise auf einen Gehalt an Quecksilberchlorid prüfen, dass 1 *g* des Präparates mit 10 *cc* verdünntem Weingeist geschüttelt ein Filtrat liefern soll, welches weder durch Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden soll.

Nach den Beobachtungen von E. Merck[2]) wird mit dieser Prüfungsvorschrift zwar erreicht, dass sich die Mischung besser filtriren lässt wie beim Schütteln mit Wasser, im Uebrigen wird das Präparat diese Probe nicht aushalten, da es schon nach kurzem Lagern eine geringe Zersetzung erleidet. Merck verlangt deshalb die Zulässigkeit einer geringen Opalescenz auf Zusatz von Silbernitrat zu der filtrirten alkoholischen Ausschüttelung.

Für die Prüfung von Hydrargyrum cyanatum gibt das D. A. B IV folgende Vorschrift. Die wässerige, neutrale Lösung des Salzes (1 = 20) soll beim Versetzen mit einigen Tropfen Silbernitratlösung einen Nieder-

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 1484.
2) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 31.

schlag nicht geben. E. Merck[1]) schlägt vor, diese Prüfung in salpetersaurer Lösung auszuführen, denn Quecksilbercyanid und Silbernitrat geben bei Gegenwart von Salpetersäure keine Reaction, dagegen tritt in neutraler Lösung, wenn auch kein Niederschlag, so doch eine Trübung ein, die unter Umständen als Chlorsilber angesprochen werden kann oder solches, wenn es in Spuren vorhanden, verdeckt.

Ueber die Prüfung der Mutterkornpräparate berichtet Stich[2]). Bei der Werthbestimmung von Mutterkornextracten wird bisweilen die bei der Einwirkung von doppeltkohlensaurem Natron auf den sauren Aetherauszug auftretende Violettreaction benutzt. Nach dem Verfasser scheint diese Reaction auf Veränderung oxydationsfähiger Körper zu beruhen. Präparate, die die erwähnte Reaction sehr deutlich geben, verlieren diese Eigenschaft, wenn sie in der Weise behandelt werden, dass zu 0,5 *g* Extract zweimal 2 *cc* Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben und das Gemisch im Wasserbade erhitzt wird. Die meisten Handelspräparate zeigen die Violettreaction nicht, löst man aber von solchen Extracten 1 *g* in 8 *cc* Wasser und fügt 1 *g* Natriumamalgam hinzu, so erscheint die Reaction in der Regel bald, in manchen Fällen aber erst nach 12 Stunden. Die Oxydation wird nach dem Tode der Pflanze wahrscheinlich durch Stoffe vermittelt, die man Oxydasen nennt. Tritt die Violettreaction nicht ein, so ist das durch die Anwesenheit solcher Körper bedingt.

Zur Prüfung des Ichthyols (Ammonium sulfoichthyolicum) theilt E. Merck[3]) mit, dass die Prüfungsvorschrift im Ergänzungsbuche des deutschen Apothekervereins nicht vollkommen den Eigenschaften eines reinen Ichthyols entspricht, und gibt folgende Vorschrift zur Prüfung des Präparates:

»Rothbraune, klare, syrupdicke Flüssigkeit von eigenartigem Geruche und Geschmacke. In destillirtem Wasser löst Ichthyol sich in jedem Verhältnisse klar auf; es ist in Weingeist und Aether nur theilweise, in einem Gemische gleicher Raumtheile Weingeist, Aether und Wasser bis auf wenige Oeltropfen löslich. Beim Trocknen bei 100° C. verliert es höchstens 50 % an Gewicht; der Trockenrückstand löst sich in Wasser. Bei höherer Temperatur verbrennt das Ichthyol unter Aufblähen; die zurückbleibende Kohle hinterlässt beim Glühen keinen Rückstand.

---

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 31.
2) Pharm. Centralhalle **41**, 328.
3) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 37.

Die wässerige Lösung des Ichthyols gibt beim Mischen mit concentrirter Kochsalzlösung ein neutral oder schwach sauer reagirendes Filtrat; beim Mischen mit Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Ichthyols eine schwarzgrüne, dicke Masse aus, die in Wasser, sowie auch in einer Mischung gleicher Raumtheile Weingeist und Aether, löslich ist. Beim Erwärmen mit Alkalien entwickelt das Ichthyol Ammoniak. Wird letztere Mischung zur Trockene gebracht und durch Erhitzen verkohlt, so entwickelt die Kohle, mit Salzsäure übergossen, Schwefelwasserstoff.«

Zu der Prüfung von Oleum Jecoris Aselli nach dem D. A. B. IV bemerkt E. Merck[1]), dass die vom Arzneibuch vorgeschriebene Zeitdauer von 4 Stunden für die Jodaufnahme in den meisten Fällen nicht genügt. Der Verfasser hat gute Handelssorten von Leberthran untersucht, die in 4 Stunden eine geringere Menge Jod addiren, als der Jodzahl 140 entspricht, welche aber nach 10 Stunden und länger diese Zahl erreichen oder überschreiten. Die vom D. A. B. IV verlangte Jodzahl von 140—152 kann man nach Ansicht des Verfassers nur als eine relative Jodzahl auffassen, indem die Jodaufnahmefähigkeit auf eine bestimmte Zeit beschränkt wird, in der sie das Maximum nicht erreichen kann. Der Verfasser schlägt deshalb vor, bei einer Zeitdauer von 4 Stunden einen Leberthran mit der Jodzahl 132 noch als zulässig zu erklären.

Weiter hält E. Merck das vorgeschriebene Maximum der Verseifungszahl mit 196 für etwas zu niedrig.

Ueber die Untersuchung von Gelatina alba sagt das D. A. B. IV: Weisser Leim ist in heissem Wasser leicht löslich zu einer klebrigen, neutral reagirenden, klaren, oder opalisirenden Flüssigkeit. 100 Theile weissen Leimes sollen nicht mehr als 2 Theile Asche hinterlassen.

Nach den Erfahrungen E. Merck's[2]) hätte das D. A. B. IV in Bezug auf den Aschengehalt des weissen Leims eine etwas strengere Anforderung stellen können, dagegen hat Merck noch keine Handelswaare von Gelatine angetroffen, welche nicht sauer reagirt hätte; auch in den besten und theuersten Sorten hat der Verfasser bis zu 1 % freie Säure (auf Schwefelsäure H_2SO_4 berechnet) gefunden.

---

[1]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 35.
[2]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 31.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Nachweis und Bestimmung von Kohlenhydraten und deren Derivaten. Zum Nachweis von Zucker benutzt F. v. Gebhardt[1]) die Tabletten, welche von der Köln-Ehrenfelder Fabrik Teusch in den Handel gebracht werden, und in denen Orthonitrophenylpropiolsäure mit Natriumcarbonat comprimirt ist. Bekanntlich wirkt nach den Untersuchungen von v. Baeyer[2]) die Glukose auf die Nitrophenylpropiolsäure reducirend ein, so dass daraus Indigo gebildet wird: Wenn man also eine Tablette in 10 *cc* Wasser löst, dazu 10 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzufügt und 3—4 Minuten langsam erwärmt, so nimmt die Flüssigkeit allmählich eine indigblaue Färbung an, respective es scheidet sich am Boden des Gefässes der in Wasser unlösliche Indigo aus. Zweckmässig erscheint es im Allgemeinen, die zu untersuchende Lösung zu verdünnen, respective für einen Ueberschuss des Reagens zu sorgen, damit die Reduction bei der Bildung des Indigblaues Halt macht und die Bildung von Indigweiss verhindert wird; v. Gebhardt schlägt daher vor, zu der eventuell auf das Zehnfache verdünnten Untersuchungsflüssigkeit die Tabletten in Substanz zuzufügen und dann zu erwärmen; bei einem geringen Gehalt an Zucker kann man das entstandene Indigo durch Ausschütteln mit Chloroform aufnehmen. Normale Harnbestandtheile sollen die Probe nicht hindern, auch die nach Darreichung von Medicamenten im Harne erscheinenden Stoffe nicht, von pathologischen Harnbestandtheilen ist nur eventuell eine grössere Menge Eiweiss zu entfernen. Was die Empfindlichkeit der Reaction anlangt, so ist als neuere Grenze der Gehalt von $^1/_8$ % einer unverdünnten Lösung anzusehen.

T. Sollmann[3]) hat gefunden, dass ein nach dem Princip der Fehling'schen Lösung hergestelltes Reagens, bei welchem statt Kupfersulfat jedoch Kobaltnitrat, respective Nickelsulfat, verwendet wird, seine grüne Farbe beim Kochen mit Dextroselösungen in eine röthlichbraune, respective canariengelbe, verwandelt. Da die Empfindlichkeit nament-

---

1) Münchener medic. Wochenschrift 1901, S. 24.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 2260.

3) Centralblatt f. Physiologie **15**, 34.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

lich der Kobaltprobe $1^1/_2$—2 mal so gross ist als die der Kupferprobe, mit der sie sich im Uebrigen zu decken scheint, so glaubte Sollmann damit eine neue Zuckerreaction angeben zu können, und auch Duyk[1]) sah sich veranlasst, die Nickelsalze als Reagens für reducirende Zucker zu empfehlen. Fortgesetzte Untersuchungen überzeugten jedoch Sollmann[2]) bald, dass bei diesen Farbenreactionen Kobalt und Nickel nicht reagiren, sondern nur die Rolle eines Färbemittels spielen, indem sie die Nuance der Moore'schen Probe zu verdecken im Stande sind.

Zur quantitativen Zuckerbestimmung empfiehlt J. A. Grober[3]) das von der Firma Zeiss in Jena hergestellte Eintauchrefractometer. An zwei Proben, in deren einer der Zucker durch Gährung entfernt ist, wird die Brechung bestimmt; die Differenz der beiden Zahlen, dividirt durch die empirisch gefundene Zahl 2,9, soll den procentischen Zuckergehalt des Harns mit ausreichender Genauigkeit angeben.

Ueber den Einfluss, den das Kreatinin auf den Verlauf von Zuckerproben im Harne ausübt, sind gleichzeitig aber unabhängig von einander Beobachtungen von Hans Neumayer[4]) und J. Eury[5]) angestellt worden. Der Erstere machte darauf aufmerksam, dass, wenn zuckerhaltige Harne bei der Trommer'schen Probe nicht wie Zuckerlösungen einen rothen krystallinischen Niederschlag von Kupferoxydul, sondern einen gelben von Kupferoxydulhydrat liefern, dies auf die Gegenwart von Kreatinin im Harn zu beziehen ist.

Entfernt man das Kreatinin, sei es dass man es ausfällt, oder dass man es mit überschüssiger Natronlauge in Kreatin überführt, so entsteht auch aus dem Harnzucker die typische rothe Kupferoxydulfällung. Ganz dasselbe constatirte Eury für den Nachweis des Zuckers im Harn mittelst Fehling'scher Lösung. Dass die »gelbe« Trommer'sche Probe bei Gegenwart einer reichlichen Menge Alkali eine empfindliche Reaction für Kreatinin ist, bestätigte neuerdings auch A. Cipollina[6]), doch stellte er fest, dass auch andere Körper diese Reaction zeigen, wenn man auch bei ihnen erheblich höhere Concentration und einen geringeren Gehalt an Alkali anwenden muss als bei Anwendung

---

1) Annal. chim. anal. appl. **6**, 364.
2) Centralbl. f. Physiol. **15**, 129.
3) Centralbl. f. innere Medicin **21**, 201.
4) Deutsches Archiv f. klin. Medicin **67**, 195.
5) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **23**, 41.
6) Deutsche medicin. Wochenschrift **27**, 440.

von Kreatinin. Am nächsten in der Empfindlichkeit steht dem Kreatinin das Glykocyamin und das Glykocyamidin, während das Kreatin sich ganz indifferent verhält. Die Reaction zeigen ebenfalls Guanidin und, allerdings erst bei Anwendung erheblicherer Concentrationen, Allantoin, Asparagin, Milchsäuren, Isobuttersäure, Benzoësäure, Thymol und sogar Alkohol (50 %).

Bezüglich des Nachweises des Glykogens sei nur erwähnt, dass für den mikroskopischen Nachweis die Vorzüge einer verdünnten Jodjodkaliumlösung (3 *g* JK in 60 *cc* destillirtem Wasser und 1 *g* J) neuerdings von R. Braun[1]) dargethan worden ist, während A. Bujard[2]) zur Fällung des Glykogens von neuem die Anwendung alkalischen Alkohols empfiehlt.

Unter den »Derivaten« der Glukose hat in der letzten Zeit keines für die Physiologie eine solche Bedeutung gewonnen, wie das Glykosamin, für das neuerdings, da ein genetischer Zusammenhang mit der Glukose nicht festzustellen ist, der Name Chitosamin vorgeschlagen worden ist und sich einzubürgern scheint. Obgleich die Constitution dieses Körpers, der nach den Untersuchungen von Friedr. Müller u. A. den wesentlichsten Kohlenhydratcomplex der Eiweisskörper darstellt, noch nicht hat festgestellt werden können, so ist seine Erkennung und Identificirung doch durch neuere Untersuchungen sehr erleichtert worden, da ausser den bisher bekannten und am meisten zur Charakterisirung herangezogenen Benzoylverbindungen weitere Derivate dargestellt wurden. Das Glykosamin, dessen salzsaures Salz übrigens ebenso wie der Traubenzucker nach E. E. Sundwik[3]) deutliche Birotation zeigt, verbindet sich, nach den Untersuchungen von H. Steudel[4]), in alkalischer Lösung leicht mit Phenylisocyanat zu einem in Wasser sehr schwer löslichen Product, das aus heisser verdünnter Essigsäure in rhombischen Krystallen erhalten werden kann und bei 110° schmilzt. Die Verbindung ist zusammengesetzt nach der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_5$. Gut charakterisirte Derivate des Chitosamins haben C. Neuberg und H. Wolff[5]) auch durch Condensation mit p-Nitrophenylhydrazin und mit Phenylsenföl

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen **24**, 397.
2) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 781.
3) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **34**, 157.
4) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **33**, 223.
5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3840.

erhalten, wichtiger aber noch ist es, dass sie auch eine Methode ausgearbeitet haben, mit deren Hülfe das Chitosamin auch aus dem bei der Hydrolyse der Eiweisskörper entstehenden Substanzgemisch isolirt werden kann. Nach den Untersuchungen von E. Fischer und F. Tiemann[1]) liefert das Chitosamin bei der Oxydation Norisozuckersäure, welche nicht nur als Bleisalz leicht isolirt werden kann, sondern auch mit Cinchonin und Chinin nach Neuberg besonders gut krystallisirende, bei 208°, respective 207°, schmelzende Salze liefert. Dadurch ist die Unterscheidung des Chitosamins vor anderen Kohlenhydratcomplexen sehr erleichtert, die bei der entsprechenden Oxydation Zuckersäure, respective Schleimsäure, liefern.

Zur Isolirung der β-Oxybuttersäure aus diabetischem Harne verwendet, wie im Anschluss an die Kohlenhydratuntersuchungen mitgetheilt werden soll, P. Bergell[2]) die Extraction des eingedickten Harns im Soxhlet'schen Apparat. 100—300 *cc* Harn werden bei schwach alkalischer Reaction (Soda) auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft; der Rückstand wird nach dem Erkalten zunächst (unter Kühlung) mit einem Phosphorsäuresyrup, dann mit 20—30 *g* geglühten Kupfersulfats und 20—25 *g* sehr feinkörnigen Sandes verrieben, wodurch ein trockenes Pulver erhalten wird. Dieses wird auf ein Soxhletfilter gebracht und mit (durch Kupfersulfat vollständig getrocknetem) Aether im Apparat erschöpft. Nach einer Stunde wird filtrirt, mit Aether ausgewaschen, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit 20 *cc* Wasser aufgenommen und die Lösung mit sehr wenig Thierkohle entfärbt. Aus der Drehung (die specifische Drehung beträgt 24,12°) wird die vorhandene Menge β-Oxybuttersäure berechnet. Das Verfahren liefert innerhalb der Fehler der Polarisationsmethode vollständig stimmende Werthe.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Ein Verfahren zur Zerstörung organischer Substanzen durch Chromylchlorid bei Gelegenheit toxikologischer Untersuchungen gibt

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 138.

[2]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **33**, 310.

M. C. Pagel[1]) an. Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Gemisch von 2 Theilen Kaliumchlorat und 1 Theil Kalium- oder Natriumbichromat, und zwar im Verhältniss von 30 bis 40 zu 100, versetzt und in eine tubulirte Retorte gebracht, in deren Tubulus sich ein Trichter mit Hahn befindet. Die angefügte Vorlegeflasche wird mit Wasser gekühlt und ist mit zwei Gefässen verbunden, die zum Auffangen der sich entwickelnden Gase bestimmt sind und von denen eins mit Wasser und eins mit $^1/_{100}$ Pottaschelösung gefüllt ist. Nun wird vorsichtig in kleinen Mengen Schwefelsäure zugegossen, bis keine gelben Dämpfe mehr entweichen, und die Substanz anfängt zu verkohlen. Hierzu genügen circa 40—50 *cc*.

In den Waschflaschen zersetzt sich das entstehende Chromylchlorid nach der Formel:

$$CrO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2CrO_4 + 2\,HCl.$$

In Folge davon wird der Inhalt der Waschflaschen gelb gefärbt. Nun wird aber die Schwefelsäure während des Verkohlens zu schwefliger Säure reducirt und diese bewirkt den Uebergang der gelben Farbe in den Waschflaschen in Grün. Es ist rathsam, wenn dieser Farbenumschlag eintritt, noch Schwefelsäure hinzuzusetzen.

Ist die Reaction beendet, so hat man in den Vorlagen alles Arsen und den grössten Theil des Antimons und Quecksilbers. In der Retorte befinden sich im löslichen Theil des Rückstandes der Rest des Antimons und des Quecksilbers, sowie Kupfer, in dem unlöslichen Blei, Zink, Baryum als Sulfate und diese können dann leicht als solche identificirt werden.

Ueber die normale Gegenwart des Arsens in thierischen Organen. Gautier[2]) hat nachgewiesen, dass in der Thymusdrüse und im Gehirn aller fleisch- und pflanzenfressenden Thiere und der Menschen Spuren von Arsen, in der Thyreoidea sogar so viel Arsen vorhanden ist, dass er in 127 *g* derselben 0,001 *g* davon fand. Schlagdenhauffen und Pagel[3]) fanden Arsen in den Thymusdrüsen verschiedener junger Thiere und in den Testikeln und Ovarien von Menschen, Ochsen, Kühen, Böcken und Pferden.

---

[1]) Bericht über den internationalen Congress für Pharmacie in Paris 1900; durch Pharm. Centalhalle **41**, 502.

[2]) Bericht über den internationalen Congress für Pharmacie in Paris 1900; durch Pharm. Centralhalle **41**, 501.

[3]) A. a. O.

Ueber den biologischen Arsennachweis haben Abel und Buttenberg[1]) eine grössere Arbeit veröffentlicht. Sie schicken einige Bemerkungen über die Anwendung von Arsen zu Farben für Tapeten und Wände und über dadurch entstandene Vergiftungen voraus. Dann besprechen sie die von Gosio[2]) zuerst näher untersuchte Eigenschaft der Schimmelpilze, zur Bildung von flüchtigen Arsenverbindungen aus festen beizutragen.

Sie selbst suchten vor Allem festzustellen, ob sich die Bakterienarten ebenso verhielten wie die Schimmelpilze. Dies war nicht der Fall, und unter den weiter untersuchten Hefen, Oidium, Favus, Streptothrix und verschiedenen Schimmelpilzarten, zeigten nur zehn der letzteren die oben erwähnte Fähigkeit. Unter diesen halten Abel und Buttenberg das schon von Gosio empfohlene Penicillium brevicaule für das Geeignetste, um zum Nachweis von Arsen zu dienen, weil es am deutlichsten den charakteristischen Knoblauchgeruch entwickelt.

Sie verfahren folgendermaassen: Die zu untersuchende Substanz wird pulverförmig in einem 100 *cc* fassenden Erlenmeyer-Kolben einem Brotbrei zugemischt, der aus der Krume von Brot hergestellt wird, welches aus 75 % grobem Weizenmehl und 25 % Roggenmehl gebacken wurde. Bei Flüssigkeiten fügt man so viel Brotkrumen zu, dass alles aufgesaugt wird, und noch einige Gramm trockenen Brotes übrig bleiben.

Darauf wird das Kölbchen, mit einem Wattebausch verschlossen, in einen Autoclaven gestellt und der Inhalt bei 1—$1^1/_2$ Atmosphären Druck 10—30 Minuten sterilisirt. Dann schliesst man, nachdem man das abgekühlte Gemisch mit Penicillium brevicaule geimpft hat, mit einer Gummikappe und lässt 24—72 Stunden bei 37° C. stehen. Auf diese Weise lässt sich leicht 0,00001 *g*, manchmal sogar 0,000001 *g* Arsen durch den Geruch deutlich nachweisen, und dieser Nachweis ist um so zuverlässiger, als Antimon-, Phosphor- und Wismuthverbindungen bei Anwendung desselben Verfahrens keinerlei Geruch erkennen lassen. Die Verfasser halten diese Methode für besonders vortheilhaft bei gerichtlichen Untersuchungen. Nur machen sie darauf aufmerksam, dass saure Flüssigkeiten, wie zum Beispiel der Magensaft, vor der Prüfung auf biologischem Wege neutralisirt werden müssen, da die Pilze sich bei Gegenwart von Salzsäure nicht entwickeln können. Abel und Buttenberg führen noch an, dass sie selbst sowohl in den Haaren als auch

[1]) Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten 1899, S. 449; durch Pharm. Centralhalle **41**, 38.

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 479.

in dem Urin eines Mannes, der Schweinfurter Grün verschluckt hatte, das Arsen leicht haben nachweisen können.

Versuche, die sie angestellt haben, um die Natur der gasförmigen, durch den Pilz gebildeten Arsenverbindung zu erkennen, brachten sie zu der Ansicht, dass dieselbe ein Gemisch von Arsenwasserstoff mit organischen Arsenverbindungen, wahrscheinlich Arsinen ist, und zwar glauben sie, dass die letzteren bei Weitem vorherrschen.

Der toxikologische Nachweis von Acetylen ist Gegenstand einer Arbeit Vitali's[1]), zu der derselbe durch die jetzige Verbreitung und Giftigkeit dieses Gases veranlasst wurde.

Als im Acetylen vorkommende Verunreinigungen, die auch giftig wirken können, erwähnt er Phosphamin und Schwefelverbindungen, welch' letztere nach der Meinung der einen Forscher aus Schwefelwasserstoff, nach der Meinung der anderen aus organischen Verbindungen des Schwefels bestehen sollen. Das Acetylen selbst bringt nach Gigli im Blut keine Veränderungen hervor, die sich spectroskopisch nachweisen liessen; nach der Ansicht von Bistrow und Liebreich verbindet es sich mit Hämoglobin.

Vitali benutzt zur Ermittelung des Acetylens im Blut die Löslichkeit desselben in Aceton. Er erhitzt das zu untersuchende Blut mit dem 5ten—8ten Theil seines Volumens wasserfreien Acetons in einer Retorte auf 56—60°. Dabei geht das etwa vorhandene Acetylen mit dem Aceton über und condensirt sich in der zweiten der vor die Retorte gelegten Vorlagen, die einige Cubikcentimeter Aceton enthält und abgekühlt wird. Soll die in der Lunge befindliche Luft auf Acetylen untersucht werden, so wird sie mittelst eines Aspirators in eine Flasche gesaugt, in welcher sich etwas Aceton befindet. In den so erhaltenen Acetonlösungen kann das Acetylen durch die bekannten Reactionen (mit Silbernitrat, ammoniakalischer Silberlösung, Mercuronitrat, Sublimat, Kupfersalzen, Palladiumchlorür) identificirt werden, doch muss man in der Kälte operiren, da in der Wärme das Aceton ein dem Acetylen ähnliches Verhalten zeigt. Will man auch auf die oben erwähnten Verunreinigungen prüfen, so fügt man zu der Acetonlösung Chlorwasser, wodurch das Phosphamin zu Phosphorsäure und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, hierauf wird mit Aetznatron oder Soda eingedampft und, nachdem zur vollständigen Oxydation noch etwas Königswasser zu dem Rückstand gesetzt ist, wieder mit Soda neutralisirt und eingedampft. Färbt sich ein Theil dieses Rückstandes, mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat versetzt, gelb, dann war Phosphamin zugegen;

[1]) Boll. chim. farm. 1899, Augustheft; durch Pharm. Centralhalle **41**, 105.

bringt Baryumchlorid in einem anderen, mit Salzsäure und Wasser aufgenommenen Theil des Rückstandes einen weissen Niederschlag hervor, dann war das Acetylen durch Schwefelverbindungen verunreinigt.

Ist das zu untersuchende Blut nicht mehr frisch, so räth Vitali die bei der Zersetzung gebildeten Schwefelverbindungen durch Eisensulfat vorher zu entfernen, da diese zu falschen Resultaten Veranlassung geben könnten; im Allgemeinen aber übt das Acetylen auf das Blut eine starke antiseptische Wirkung aus.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Zur Festsetzung der Atomgewichte. Zu gleicher Zeit mit den Delegirten des Vereins deutscher Chemiker hatte auch die Commission zur Festsetzung der Atomgewichte eine Umfrage betreffs der Wahl von H = 1 oder O = 16 als Grundlage für die Atomgewichtstabellen veranstaltet. Die Commission veröffentlicht nun[1]) das Ergebniss dieser beiden Umfragen. Nach diesem erklärten sich für die Wahl von H = 1 106, für die Wahl von O = 16 78 Stimmen. Da aber für die erstere Annahme nur ein, für die letztere dagegen vier Vereine gestimmt haben, ist die Commission der Ansicht, an einer Atomgewichtstabelle mit der Grundlage O = 16 festhalten zu müssen. Von der Aufstellung einer internationalen (O = 16) und einer didaktischen (H = 1) Tabelle wie im vorigen Jahre, sieht die Commission fernerhin ab, da von der letzteren, soweit es sich aus der Litteratur übersehen liess, gar kein Gebrauch gemacht wurde. Als einzige Aenderung in der im ersten Heft des fünfunddreissigsten Jahrgangs der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin enthaltenen, unten folgenden Atomgewichtstabelle finden sich die Atomgewichte für Eisen, Calcium und Tellur, von denen sich das erstere gemäss Untersuchungen von Th. W. Richards und Baxter[2]) von 56 auf 55,9 erniedrigt, das des Calciums auf Grund von Arbeiten von Th. W. Richards[3]) und Hinrichsen[4]) von 40 auf 40,1 erhöht, während das des Tellurs nach den Arbeiten von P. Köthner[5]) und S. Pellini[6]) von 127 auf 127,5 hinaufgesetzt ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 4353.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **23**, 245.
[3]) The Journal of the American chemical Society **22**, 72.
[4]) Zeitschrift f. physikal. Chem. **39**, 311 (1901).
[5]) Liebig's Annalen **319**, 1.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3807.

1902.

Internationale Atomgewichte.

0 = 16,00 (H = 1.008).

Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20
Antimon	Sb	120	Nickel	Ni	58,7
Argon	A	39,9	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75,0	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137,4	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,0
Blei	Pb	206,9	Platin	Pt	194,8
Bor	B	11	Praseodym	Pr	140.5
Brom	Br	79,96	Quecksilber	Hg	200,3
Cadmium	Cd	112.4	Rhodium	Rh	103,0
Caesium	Cs	133	Rubidium	Rb	85.4
Calcium	Ca	40.1	Ruthenium	Ru	101,7
Cerium	Ce	140	Samarium	Sa	150
Chlor	Cl	35,45	Sauerstoff	O	16,00
Chrom	Cr	52,1	Scandium	Sc	44,1
Eisen	Fe	55,9	Schwefel	S	32,06
Erbium	Er	166	Selen	Se	79,1
Fluor	F	19	Silber	Ag	107.93
Gadolinium	Gd	156	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14,04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87,6
Gold	Au	197,2	Tantal	Ta	183
Helium	He	4	Tellur	Te	127,6
Indium	In	114	Thallium	Tl	204,1
Iridium	Ir	193,0	Thorium	Th	232.5
Jod	J	126.85	Thulium	Tu	171
Kalium	K	39,15	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	59,0	Uran	U	239.5
Kohlenstoff	C	12,00	Vanadin	V	51,2
Krypton	Kr	81,8	Wasserstoff	H	1.01
Kupfer	Cu	63,6	Wismuth	Bi	208,5
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7,03	Xenon	X	128
Magnesium	Mg	24.36	Ytterbium	Yb	173
Mangan	Mn	55.0	Yttrium	Y	89
Molybdän	Mo	96,0	Zink	Zn	65,4
Natrium	Na	23,05	Zinn	Sn	118,5
Neodym	Nd	143,6	Zirconium	Zr	90,7

Die Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Litteratur.

Von

Dr. L. Vanino und Dr. E. Seitter.

Diese Zusammenstellung soll in erster Linie dem Chemiker eine Uebersicht bieten über das, was bis jetzt über den genannten Gegenstand geschrieben worden ist.

Als vor etwa fünfzig Jahren Mohr, der neben Gay-Lussac in erster Linie in der Geschichte der Maassanalyse erwähnt werden muss, bei den alkalimetrischen Bestimmungen die Schwefelsäure durch die reine Oxalsäure ersetzte, waren es noch wenige Substanzen, die bei den volumetrischen Untersuchungen in Vorschlag gebracht worden waren. Seit jener Zeit ist die Zahl derselben mächtig angewachsen. Dieser Umstand hat die Nothwendigkeit der Schaffung einer Zusammenstellung ergeben, einer Zusammenstellung, die dem Chemiker eine Stütze sein soll, dadurch, dass sie ihm ermöglicht, in kurzer Zeit und ohne Zeitverlust über das umfangreiche Material, von welchem die üblichen Lehrbücher ja nur das Hauptsächlichste bringen, eine Uebersicht zu gewinnen.

In zweiter Linie verfolgt die Zusammenstellung den Zweck, dem Chemiker ein Hülfsmittel bei der Arbeit zu sein. Wir geben daher überall, wo es nothwendig ist, genaue Vorschriften zur Darstellung der Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen.

Alkalimetrische Maassflüssigkeiten.

Bekanntlich finden zu alkalimetrischen Bestimmungen in erster Linie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure Verwendung. Von diesen Säuren ist ohne Zweifel die zweibasische Schwefelsäure die gebräuchlichste, weil sie vor den anderen den Vorzug der Beständigkeit und Nichtflüchtigkeit besitzt. Dieselbe ist wohl als die erste Maassflüssigkeit zu bezeichnen. Von Descroizilles stammen aus dem 18. Jahrhundert die ersten Mittheilungen darüber. Er benutzte dieselbe zur volumetrischen



Prüfung der Pottasche. Gay-Lussac verfolgte diese Art von Bestimmung weiter und verbesserte dieselbe wesentlich.

Die Salzsäure, welche gewichtsanalytisch besonders bequem und leicht zu controliren ist, bietet nach Reinitzer[1]) den Vortheil, dass sie mit Lackmus einen weit schärferen Umschlag gibt und auch mit alkalischen Erden lösliche Salze bildet. Ihre Flüchtigkeit ist nach Reinitzer und Fleischer[2]) so gering, dass sich selbst nach monatelangem Aufbewahren ihr Gehalt nicht merklich verändert, weshalb beide Autoren derselben den Vorzug geben. Lunge (Handbuch der technischen Chemie) empfiehlt, dieselbe ausschliesslich anzuwenden, während Böckmann (Handbuch der technischen Chemie) der Schwefelsäure als Betriebssäure immer noch einen Platz gönnt, jedoch zugibt, dass die Salzsäure ein grösseres Verwendungsgebiet habe.

Die Salpetersäure kommt nur in dem Falle in Betracht, wenn man in ein und derselben Lösung neben einer Bestimmung des Alkaligehalts noch eine Chlorbestimmung ausführen will.

Zur Bereitung von Normalsäuren sind folgende Mengen erforderlich:

Bei Schwefelsäure mit 49,04 *g* H_2SO_4 verdünne man 50—55 *g* concentrirte reine Schwefelsäure auf ein Liter.[3])

Bei Salzsäure mit 36,46 *g* HCl verdünne man 100 *g* 36 procentige Salzsäure auf ein Liter.

Bei Salpetersäure mit 63,05 *g* HNO_3 verdünne man 200 *g* 33 procentige reine Salpetersäure auf ein Liter.

Alle Autoren betonen, besonders bei Herstellung von $^1/_{10}$ Normal-Lösungen, auf die Reinheit des zur Bereitung dienenden destillirten Wassers Rücksicht zu nehmen. Als zweckentsprechend wird allgemein das Auskochen desselben bezeichnet. Zur Erhöhung der Haltbarkeit der Lösungen, die häufig von Pilzmycelien heimgesucht werden, sind geringe Zusätze von Thymol zu empfehlen. 0,02 $^0/_0$ sollen nach Bokorny[4]) genügen, um die Schimmelbildung zu verhindern.

---

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 547, 573, 643.

[2]) Diese Zeitschrift **9**, 70.

[3]) Bei Fettbestimmungen ist eine alkoholische Normalschwefelsäure in Gebrauch. Zu ihrer Herstellung verdünne man 50—55 *g* Wasser und Alkohol, sodass eine Normalschwefelsäure in Alkohol von 70 Volumprocenten erhalten wird.

[4]) Pharm. Centralhalle 1901, S. 174.

Alkalimetrische Urtitersubstanzen.

Zur Einstellung der Säuren wurde anfangs von Gay-Lussac[1]) die auch gegenwärtig noch in der Technik vielfach benutzte krystallisirte Soda verwendet und wird dieselbe heutzutage wohl meist aus dem viel leichter rein zu erhaltenden Bicarbonat wasserfrei hergestellt. Die Handelswaaren sollen in Bezug auf Reinheit den von Krauch[2]) aufgestellten Anforderungen entsprechen, sowohl Bicarbonat als Soda sollen nach seinen Angaben frei sein von Sulfat, Chlorid, Silicat, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalzen.

Vortheilhaft stellt man sich das Bicarbonat selbst dar und arbeitet hierbei entweder nach der Vorschrift Zimmermann's, die folgendermaassen lautet:

»20—25 *g* reinstes, krystallisirtes kohlensaures Natron werden in höchstens der doppelten Menge Wasser gelöst, filtrirt und mit gutgewaschenem Kohlensäuregas gesättigt. Das nach längerer Zeit als feinpulveriger Niederschlag ausfallende saure kohlensaure Natron wird an der Pumpe abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser gedeckt, dann getrocknet und zuletzt im Platintiegel langsam zum gelinden Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wiegt sich hiervon bestimmte Mengen ab.« Zweckmässiger Weise kann man beim Einleiten der Kohlensäure auch unter Druck arbeiten, weil nach Dammer die Abscheidung von Bicarbonat unter gewöhnlichem Druck nur langsam erfolgt.

Oder man verfährt nach Reinitzer's[3]) Angaben, der von reinem Bicarbonat ausgeht. Nach demselben werden:

250 *cc* Wasser in einem Becherglas aus Jenenser Glas auf 80° erwärmt und unter Umrühren gepulvertes Bicarbonat eingetragen, bis von diesem nichts mehr gelöst wird. Die Lösung erfolgt unter Kohlensäureentwicklung und unter Bildung eines Salzes, das aus einem Molecül Natriumcarbonat und einem Molecül Bicarbonat besteht. Man filtrirt im Heisswassertrichter und kühlt auf 10—15° ab. Das ausgeschiedene Salz ist ein Gemenge von Bicarbonat mit künstlicher Trona ($Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2\,H_2O$). Man trennt das Salz von der Mutterlauge, saugt ab und wäscht mit destillirtem Wasser. Die Entwässerung des Salzes geschieht in Platinschalen durch Erhitzen auf

[1]) Vergl. Mohr's Titrirmethode, 5. Aufl., S. 72.
[2]) Krauch, Prüfung der chemischen Reagentien, II. Aufl.
[3]) Diese Zeitschrift **34**, 575.

kaum sichtbare Rothgluth. Vor dem Gebrauch ist jedoch ein weiteres Erhitzen nothwendig, und zwar nach des Verfassers Erfahrung derart. dass das Salz an den Boden und die Wände der Schale mittelst Löffels fest gedrückt wird und so eine Schicht bildet, die von der Wärme gleichmässig durchzogen wird.

Ueber die Temperaturen, bei welchen das Bicarbonat in Carbonat verwandelt wird, ohne dass durch zu starkes Erhitzen eine Bildung von Natriumoxyd befürchtet werden muss, führt die Litteratur Manches an.

Nach Dammer (Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2) verlieren die Krystalle des Bicarbonats an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure, in trockenem Zustande erst bei 30°, bei 100—110° ist die Zersetzung des Salzes vollständig. Kissling[1]), der specielle Versuche darüber anstellte, fand, dass das Bicarbonat bei 60—70° noch keine erhebliche Veränderung zeigt, bei 90° jedoch ein erheblicher Verlust stattfindet und dass bei 125° alle halb gebundene Kohlensäure weggeht. Bei höheren Temperaturen, etwa bei 400°, sollen sich deutlich erkennbare Mengen Natriumoxyd bilden. Deshalb schlägt der Verfasser vor, das Salz am vortheilhaftesten bei 150° im Trockenschrank auszutrocknen, was auch Worm[2]) für genügend hält. Dagegen will Seyda[3]) eine Temperatur von 250° angewendet wissen. Er trocknet je 1 *g* Bicarbonat entweder 1 Stunde bei dieser Temperatur im Trockenschrank oder im Platintiegel über einem Pilzbrenner 30—45 Minuten. Reinitzer (l. c.) benutzt zum Glühen einen Porzellantiegel und breitet, wie erwähnt, das Pulver vermittelst eines Hornlöffels in dünner Schicht an den Wänden des Tiegels aus, wodurch sich die Soda in Folge von Schwindung von den Tiegelwänden zurückzieht, und so die Wärme gleichmässiger durchdringt, ohne dass die Masse zusammensinkt.

Betreffs der abzuwiegenden Mengen wäre noch zu bemerken, dass man am Besten beliebige Mengen Substanz, bei Normalsäure zum Beispiel 2—2,5 Bicarbonat, beziehungsweise 1,0—1,5 Carbonat, verwendet, trocknet, nach dem Erkalten wiegt und für jede Einstellung frische Substanz verwendet. Dies ist genauer, als wenn man sich nach

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 332; diese Zeitschrift **29**, 181.
[2]) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 613; diese Zeitschrift **36**, 688.
[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 141; diese Zeitschrift **39**, 458.

Reischauer's Vorschlag[1]) Normallösungen herstellt, da beim Abmessen derselben mit der Bürette leicht Fehler von 0,05 *cc* gemacht werden, was bei einer Normallösung in obigem Falle 0,0026 *g* Substanz ausmachen würde. Als Indicator bei der Titration benutzt man Methylorange in der Kälte oder versetzt, nachdem man bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure bei einem Ueberschuss von Säure erwärmt hat, mit Phenolphtaleïn.

An Stelle von Soda verwendete Gabba (l. c.) Kaliumcarbonat, welches er durch schwaches Glühen von reinem Weinstein erhielt (siehe weiter unten Seite 162).

Von Grandeau[2]) und hierauf von Pincus[3]) wird der klare farblose Kalkspath, sogenannter »Isländischer Doppelspath« als sehr geeignete Urtitersubstan zempfohlen. Derselbe soll besonders zur Einstellung von Salz- und Salpetersäure Verwendung finden, während er bei Schwefel- und Oxalsäure unbrauchbar ist. Nach Pincus (l. c.) verfährt man hierbei so, dass man eine beliebig starke, gegen Natronlauge eingestellte, genau gemessene Menge Salpetersäure in einer Kochflasche mit einer genau gewogenen Menge Kalkspath erwärmt. Die entwickelte Kohlensäure durch Erwärmen und Absaugen vollständig entfernt, und endlich mit Lauge zurücktitrirt, Lackmus als Indicator benutzend. Verfasser rühmt die Genauigkeit der Methode und zieht diese Urtitersubstanz besonders der in der Acidimetrie zu erwähnenden Oxalsäure vor.

Nach Fresenius (Quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. II, S. 258) wird der zur Einstellung dienende Kalkspath zerrieben, bei 100° getrocknet, und nun 1—1,5 *g* davon abgewogen. Zu der mit etwas Wasser versetzten Probe bringt man alsdann nach und nach ein bestimmtes Volum Salzsäure, löst unter mässigem Erwärmen auf, gibt Lackmus zu und lässt Normal-Natronlauge zufliessen, bis zur schwach-sauren Reaction. Hierauf kocht man mehrere Minuten gelinde bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure und titrirt endlich mit Lauge bis auf eben blau.

An Stelle des in der Natur vorkommenden Kalkspaths kann auch nach Sutton's Vorschlag[4]) ein auf künstlichem Wege hergestellter

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **167**, 47; diese Zeitschrift **2**, 426.
[2]) Journ. de pharm. (3) **34**, 209; diese Zeitschrift **2**, 426.
[3]) Journ. pr. Chim. **76**, 171; diese Zeitschrift **2**, 426
[4]) Sutton's volum. Analyis, fourth edition. 1882, S. 37.

kohlensaurer Kalk Verwendung finden. Derselbe wird durch mässiges Glühen von reinem Calciumoxalat oder Calciumtartrat gewonnen, welche Salze durch Fällung von reiner Chlorcalciumlösung mit Ammoniumoxalat, beziehungsweise Seignettesalzlösung zuvor hergestellt werden.

Sörensen[1]) erhält durch Glühen des normalen Natriumoxalats ein Gemenge von Soda, Hydroxyd und Kohle und benutzt dieses zur Titerstellung. Er löst den Glührückstand in überschüssiger Säure und titrirt mit Natronlauge, deren Wirkungswerth der Säure gegenüber bekannt ist, zurück.

Zur Herstellung des Ausgangsmaterials löst man nach dem Verfasser reines kohlensaures Natron in so viel Wasser, dass es genügt, das Oxalat in der Wärme in Lösung zu halten, fügt etwas weniger Oxalsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, zu, dampft auf ein Viertel des ursprünglichen Volums ein und lässt abkühlen. Man filtrirt das abgeschiedene Oxalat auf ein Scheibenfilter ab, pulverisirt und schlämmt zwei Mal mit kaltem Wasser auf. Nun trocknet man 24 Stunden im Trockenschrank, um beigemengtes saures Salz in einfaches Salz zu verwandeln, löst, dampft wieder auf ein Viertel ab und verfährt mit dem Oxalat nochmals wie oben angegeben. Das wieder getrocknete Salz wird in vorher zum Sieden erhitztem Wasser gelöst und mit einer geringen Menge Oxalsäure versetzt um die beim Kochen eintretende Zersetzung des Oxalats zu verhindern, welche nach der Formel stattfinden könnte:

$$2\, Na_2C_2O_4 + H_2O = CO_2 + Na_2CO_3 + 2\, H \,.\, COO.\, Na.$$

Hierauf wird durch Alkohol gefällt, von der Mutterlauge abgegossen, der Niederschlag auf einem Scheibenfilter gesammelt, mit Weingeist geschlämmt und schliesslich nach der Filtration mit absolutem Alkohol gewaschen, worauf erst im Wassertrockenschrank und dann bei 230° getrocknet wird.

Hartley[2]) benutzt metallisches Natrium als Titersubstanz. Er wiegt dasselbe in einer aus 2 in einander geschobenen Glasröhren gebildeten Kapsel[3]), löst in Alkohol und verdünnt mit Wasser. Erich Neitzel[4]) verwendet die gleiche Substanz und wiegt dieselbe unter Petroleum.

---

[1]) Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **3**, 189; diese Zeitschrift **40**, 115.

[2]) Chem. News **26**, 261; diese Zeitschrift **12**, 89.

[3]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Auflage, Bd. I, S. 67.

[4]) Diese Zeitschrift **32**, 422.

Borax wurde zuerst von Salzer[1]), wie dies Mohr erwähnt, als Urtitersubstanz vorgeschlagen und später von Rimbach[2]) in Benutzung gezogen. Nach letzterem lässt sich derselbe durch Umkrystallisiren und Trocknen an der Luft genügend rein erhalten, sofern man dabei die Vorsicht gebraucht, keine über 60° heissen oder übersättigten Lösungen zur Krystallisation zu bringen, weil nämlich auf diese Weise oktaëdrischer Borax mit auskrystallisiren würde. Eine $^1/_{10}$ Normal-Lösung desselben (19,115 *g* im Liter) ist gut haltbar. Als Indicator kann bei concentrirten anorganischen Säuren Methylorange dienen, im Uebrigen Lackmus, wobei von bläulichroth auf zwiebelroth titrirt wird. (1 Molecül Borax erfordert 1 Molecül Schwefelsäure, unter Bildung von Natriumsulfat und 4 Molecülen freier Borsäure.) Worm[3]) bevorzugt diese Substanz, während Droop Richmond[4]) den Wassergehalt zuvor bestimmt wissen möchte. — Der Glühverlust betrage: 47,10 %.

Nach Reinitzer[5]) ist das Chlorammonium als Titersubstanz geeignet. Dasselbe findet sich sehr rein im Handel, eventuell ist dasselbe zuvor nach Krauch (l. c.) auf seine Reinheit zu prüfen. Seyda[6]), der das Salz ebenfalls benutzt, destillirt behufs Einstellung eine genau gewogene Menge desselben mit Natronlauge und fängt das entweichende Ammoniak in der zu prüfenden Säure auf, Congoroth als Indicator benutzend. Im Vergleich mit einer Einstellung gegen Weinstein erhält er gut übereinstimmende Zahlen.

Weinig[7]) verfährt bei der Einstellung etwas anders. Er verwendet 2 gleiche Mengen Schwefelsäure, bestimmt die eine genau mit Barytwasser, in die andere destillirt er aus einer Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt entwickeltes Ammoniak und titrirt den Rest derselben zurück.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 430; diese Zeitschrift **32**, 449.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 171; diese Zeitschrift **32**, 449.

3) Pharm. Zeitschrift f. Russland **35**, 613; diese Zeitschrift **36**, 688.

4) Chem. News **72**, 5; diese Zeitschrift **35**, 338.

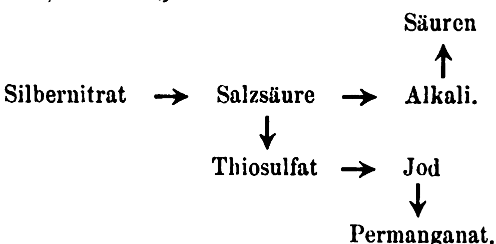
5) Diese Zeitschrift **34**, 577.

6) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 141; diese Zeitschrift **39**, 458.

7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 204; diese Zeitschrift **32**, 450.

Knublauch[1]) zieht neutrales reines Ammonsulfat dem Chlorammonium vor. 10 *g* desselben werden nach dem Verfasser in einem Wägegläschen bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Der gesammte Inhalt wird in einen 500 *cc* Kolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Am Besten destillirt man nun 3 mal aus je 50 *cc* das Ammoniak ab, fängt in der einzustellenden Säure auf und titrirt mit Lauge den Ueberschuss derselben zurück.

Die Jodometrie, die bereits von Mohr zur Bestimmung von freier Säure vorgeschlagen wurde, bringt Kjeldahl[2]) gelegentlich seiner Stickstoffbestimmung wieder zur Anwendung. Auch Gröger[3]) empfiehlt dieselbe zur Einstellung von Säuren und Basen und erst in neuester Zeit hat Fessel[4]) sehr eingehende Versuche darüber angestellt. Derselbe sucht nach Professor Medicus Vorschlag vom Urmaass Gay-Lussac's, dem chemisch reinen Silber ausgehend, den Uebergang von der Jodometrie zur Acidimetrie, beziehungsweise Alkalimetrie, nach folgendem Schema zu vermitteln:



Fessel benutzt Lösungen von jodsaurem Kalium und Jodkalium, wobei nach der Gleichung:

$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 3\,H_2O + 6\,KCl$$

einem Atom Säurewasserstoff ein Atom frei gemachtes Jod entspricht (vergleiche Näheres Jodometrie), Meineke[5]) verwendet an deren Stelle das bereits von v. Than[6]) eingeführte saure jodsaure Kalium, das Kaliumbijodat. Dieses Salz ist in sehr reinem Zustande im Handel zu haben und lässt eine sehr ausgedehnte Verwendung zu. Die betreffende, der Einstellung

---

1) Diese Zeitschrift **21**, 165.

2) Rep. analyt. Chem. **3**, 267; diese Zeitschrift **22**, 327.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 353 u. 385; diese Zeitschrift **31**, 454.

4) Zeitschrift f. anorganische Chemie **23**, 67; vergl. auch diese Zeitschrift **38**, 449.

5) Chemiker-Zeitung **19**, 2; diese Zeitschrift **35**, 338.

6) Annalen **261**, 358; vergl. auch diese Zeitschrift **16**, 477.

alkalimetrischer Maassflüssigkeiten zu Grunde liegende Gleichung lautet:

$$KHJ_2O_6 + 10 KJ + 11 HCl = 11 KCl + 6 H_2O + 6 J_2.$$

Aus praktischen Gründen wiegt man sich jeweils eine Menge des Salzes ab, welche 50 *cc* einer $^1/_{10}$-Normallösung entspricht, in diesem Falle also:

$$\frac{38.886 \text{ Molecüle Bijodat}}{11 \times 20} = 0{,}1768\, g \text{ Bijodat.}$$

Näheres über die Einstellung siehe in Kapitel »Jodometrische Titersubstanzen«.

Erwähnenswerth ist ferner, dass Morse und Chambers[1]) zur Titerstellung von Normal-Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat benutzen, wobei das zur Verwendung kommende Wasserstoffsuperoxyd zuerst mit frisch geglühtem Zinkoxyd neutralisirt wird. Die Reactionsgleichung lautet:

$$2 MnO_4K + 5 H_2O_2 + 3 SO_4H_2 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O + 5 O_2.$$

Auf gasvolumetrischem Wege bestimmt Baumann[2]) die freie Säure, indem er zu einem Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kalium die genau gemessene, stark verdünnte Säuremenge zugibt und den auf Zusatz von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd frei werdenden Sauerstoff gasvolumetrisch abliest. Die gefundenen Cubikcentimeter Sauerstoffgas mit der betreffenden, aus der beigegebenen Tabelle ersichtlichen Zahl multiplicirt, ergeben den Gehalt an Säurewasserstoff, und ist daraus das Gewicht der vorhandenen Säure durch Multiplication mit dem betreffenden Aequivalentgewicht abzuleiten.

Zum Beispiel ergaben:

10 *cc* SO_4H_2 40 *cc* O bei 15° C. und 730 *mm* Druck,
40 × 0,0801 *mg* (siehe Tabelle) = 3,204 Säurewasserstoff,
3,204 × 48,91 ($^1/_2$ Moleculargewicht der Schwefelsäure)
= 156,7 *mg* Schwefelsäure = 1,567 %.

Nach Wolcott Gibbs[3]) lassen sich Normalsäuren direct herstellen, wenn man Schwermetallsalze durch Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat entsprechend verdünnt. So kann man zum Beispiel aus reinem Kupfersulfat eine Normalschwefelsäure herstellen.

---

1) American chemical Journal **18**, 236; diese Zeitschrift **37**, 183.
2) Diese Zeitschrift **31**, 450 (Tabelle 458).
3) Diese Zeitschrift **7**, 94.

Besser verwendet man hierzu den elektrischen Strom, und auf diese Weise erhält Richard Meade[1]) seine Normallösungen. Zur Bereitung einer $^1/_{10}$ Normal-Lösung löst er zum Beispiel 12,48 *g* reinsten Kupfervitriol in 750 *cc* destillirtem Wasser und elektrolysirt 8 Stunden lang bei einer Stromstärke von 1—$1^1/_2$ Ampère. Bei einer Normallösung verwendet er 124,87 *g* Kupfersulfat in 800 *g* Wasser gelöst und lässt einen Strom von 2,5 Ampère 12 Stunden lang einwirken. Als Anode benutzt er einen Platinstab, als Kathode ein Kupferblech.

Gewichtsanalytische Einstellungen.

Ausser nach diesen bisher erwähnten Methoden lassen sich Normalsäuren auch gewichtsanalytisch ohne Anwendung einer Urtitersubstanz controliren. Bedingung hierbei ist, dass die zur Verwendung kommenden Säuren chemisch rein vorliegen.

So verfährt man zur Einstellung einer Normal-Salzsäure, die, nebenbei bemerkt, frei sein muss von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salpetersäure, Eisenchlorid, Chlorarsen, Chlornatrium und anderen Chloriden, etwa wie folgt:

Man lasse zweckmässig 12,5 *cc* der Salzsäure in einen 250 *cc* Messkolben einfliessen, fülle zur Marke auf und entnehme je 100 *cc* zu einer Bestimmung. Zur Ausführung versetzt man dieselben mit einer genügenden Menge, also etwa 9 *cc* Silbernitratlösung (1 : 10) unter Zugabe einiger Tropfen reiner Salpetersäure und erhitzt auf der Asbestplatte auf etwa 70°, rührt kräftig um, damit der Niederschlag sich zusammenballt, und lässt im Dunkeln absitzen. Der Niederschlag wird nun zuerst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem destillirtem Wasser ausgewaschen und wie üblich weiter behandelt. Bei $^1/_{10}$ Normal-Lösungen nehme man 25, beziehungsweise 50 *cc* und etwas überschüssiges $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat, 30, beziehungsweise 55 *cc* und verdünne eventuell entsprechend. Aus mindestens 2 neben einander ausgeführten Versuchen nehme man das Mittel und berechne darnach den Titer.

Zur Berechnung dienen folgende Angaben:

5 *cc* Normal-Salzsäure (in den 100 *cc* enthalten), beziehungsweise 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Lösung enthalten 0,1823 HCl, erfordern 0,85 *g* Silbernitrat und ergeben 0,7169 AgCl.

---

[1]) Journal of the American chemical Society **23**, 12; diese Zeitschrift **41**, 44.

Charles Parson[1]) hält diese Gehaltsbestimmung für die geeignetste. Auch Fresenius empfiehlt dieselbe, ebenso Fleischer[2]), der dieselbe anderen Methoden vorzieht.[3])

Auf gleiche Weise lässt sich die Normal-Schwefelsäure controliren. Absolute Reinheit derselben ist auch hier Bedingung, sie sei frei von schwefliger, salpetriger Säure, Salpetersäure, Salzsäure und enthalte keine Sulfate.

Zweckmässig verdünnt man wiederum bei Bestimmung von Normalsäure 25 *cc* auf 250 *cc* und entnimmt je 100 *cc*; versetzt dieselben mit 5 *cc* verdünnter Salzsäure (1 : 3) und erhitzt zum Sieden. Gleichzeitig wird eine verdünnte schwach überschüssige Chlorbaryumlösung (1,35 *g* Chlorbaryum enthaltend) zum Sieden erhitzt und in die kochend heisse Flüssigkeit unter Umrühren auf einmal hineingegossen, damit sich der Niederschlag schön krystallinisch absetzt. Man stellt alsdann noch einige Stunden auf ein Wasserbad, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit heissem Wasser aus und behandelt, wie unten angegeben, weiter. Bei $^1/_{10}$ Normal-Lösungen verwende man 100 *cc* und die gleiche Menge Chlorbaryum. Man führt ebenfalls 2 Bestimmungen neben einander aus und berechnet aus dem Mittel die vorhandene Schwefelsäure.

Bei der Berechnung beachte man folgendes:

10 *cc* Normal-Schwefelsäure (in den 100 *cc* enthalten) beziehungsweise 100 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Lösung enthalten 0,4904 SO_4H_2, erfordern 1,217 Baryumchlorid und ergeben 1,1673 $BaSO_4$.

Ripper[4]) verwendet bei seinen Control-Bestimmungen ebenfalls 100 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zwecks grösserer Genauigkeit. Das Volum der Pipette bestimmt er durch sechsmaliges genaues Auswägen derselben. Er erhält so zum Beispiel aus 100,12 *cc* 1,1648, 1,1644 *g* $BaSO_4$ = 0,4870 SO_4H_2 oder aus 100 *cc* = 0,48911 SO_4H_2. Seine Schwefelsäure war also bis auf 0,002 % genau.

1) Journal of an. and appl. chim. **6**, 372.

2) Chem. News **19**, 303; diese Zeitschrift **9**, 70.

3) Ueber die titrimetrische Methode zur Einstellung mit Silbernitrat, vergleiche Fällungsmethoden, S. 197 ff.

4) Zeitschrift f. anorganische Chemie 1892, **2**, 30.

Ueber die Behandlung des erhaltenen Baryumsulfats beim Veraschen, ohne hierbei Bildung von Schwefelbaryum befürchten zu müssen, entnehmen wir der Abhandlung Ripper's folgendes:

Man bringt das Filter nass in den Tiegel, verkohlt und verascht, gibt auf die Asche 5—8 Tropfen Bromwasser, beziehungsweise so viel, bis keine Entfärbung mehr stattfindet, fügt noch einen kleinen Ueberschuss, also 10—15 Tropfen zu und erhitzt auf dem Dampfbade bis zur Entfernung des Broms, gibt 2—3 Tropfen Salzsäure hinzu und erwärmt weitere 10 Minuten. Der Tiegelrückstand wird alsdann mit heissem Wasser durch Decantiren ausgewaschen, das Filter in den Tiegel zurückgegeben, verascht, 1 Tropfen Bromwasser oder 1 Tropfen $^{1}/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zugegeben, geglüht und gewogen.

Nach obigem Verfahren haben auch Knublauch[1]) und Weinig[2]) ihre Normal-Schwefelsäuren controlirt; auch sie ziehen diese Einstellung vor.

Eine andere, theilweise bequemere gewichtsanalytische Controle empfiehlt Schaffgotsch, indem er bei Gehaltsbestimmung einer Normal-Salpetersäure dieselbe an Ammoniak bindet und als Ammonnitrat zur Wägung bringt. Weinig[3]) dehnt dieses Verfahren auf die Schwefelsäure aus und gibt darüber folgende Anhaltspunkte:

Man bringt in eine Platinschale zu einer bekannten Menge Schwefelsäure einen geringen Ueberschuss von Ammoniak (etwa 0,5 *cc* mehr als zur Neutralisation erforderlich) verdampft zur Trockne und trocknet $^{1}/_{2}$ Stunde bei 115—120°.

Eckenroth[4]), welcher das Verfahren nachgeprüft hat und auch bei Salz- und Oxalsäure anwendet, hält dasselbe für sehr bequem. Dagegen findet Schiver[5]), dass bei einmaligem Eindampfen kein vollständig neutrales, sondern ein schwach saures Salz erhalten wird. Erst durch wiederholtes Eindampfen bekommt er ein völlig neutrales Salz, und stimmen so seine Resultate mit der Barytfällung überein.

---

1) Diese Zeitschrift **21**, 165.
2) Diese Zeitschrift **32**, 450.
3) Diese Zeitschrift **32**, 450.
4) Pharm. Zeitung 1892, S. 307; diese Zeitschrift **32**, 450.
5) Diese Zeitschrift **37**, 385; Referat aus Journal of the American chem. Society **17**, 351.

Acidimetrische Maassflüssigkeiten.

Als solche finden zumeist Kali- oder Natronlauge Verwendung. Erstere besitzt den Vorzug, dass durch dieselbe, wie schon Mohr angibt, das Glas weit weniger angegriffen wird. A. Bornträger[1]) erwähnt dies in neuester Zeit wiederholt. Nach seinen Beobachtungen wiesen Standflaschen, die Natronlauge enthielten, nach einiger Zeit Sprünge auf, was bei Kalilauge nicht der Fall war.

Ammoniak findet weniger häufig Verwendung, bietet jedoch den Vortheil, dass es leicht rein zu erhalten ist und weniger durch Kohlensäureaufnahme leidet. Seine Flüchtigkeit lässt sich nach Rempel[2]) durch entsprechende Aufbewahrung leicht vermeiden.

Barytwasser, welches stets kohlensäurefrei bleibt, wird, obwohl damit die genauesten analytischen Resultate erhalten werden, nur für ganz specielle Zwecke verwendet.

Zur Herstellung der Kali-, beziehungsweise Natronlauge kann man entweder dieselbe frisch selbst bereiten oder durch Auflösen der entsprechenden Mengen Aetzalkalien eine solche herstellen.

Im ersteren Falle arbeitet man nach folgenden Vorschriften:

1. Nach Mohr löst man gereinigtes kohlensaures Kali in seinem zehnfachen Gewichte Wasser auf, bringt in einem blanken eisernen, besser silbernen Kessel zum Kochen und fügt nach und nach eine etwa der Hälfte des angewandten Kaliumcarbonats entsprechende Menge Calciumhydroxyd in Form dünner Kalkmilch zu, bis eine Probe des Filtrats mit Säure nicht mehr aufbraust. Man lässt die Flüssigkeit in einer wohlverschlossenen Flasche absetzen und hebert die klare Lösung ab.
2. Nach Schmid (Lehrbuch der pharm. Chemie, 3. Auflage, 1. Bd.) verwendet man hierzu am Besten Aetzkalk, der aus gebranntem Marmor erhalten wird. Derselbe wird gelöscht, und das erhaltene Calciumhydroxyd mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat weder Chlor noch Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. 2 Theile desselben werden nun mit 10 Theilen Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und dieser in kleinen Portionen in eine kochend heisse Lösung von 3 Theilen reinem Kaliumcarbonat in 30—36 Theilen Wasser, welche sich

[1]) Diese Zeitschrift **40**, 115.
[2]) Chemiker-Zeitung **9**, 1906; diese Zeitschrift **26**, 349.

in einem blanken eisernen Kessel befindet, eingetragen und wie oben weiter behandelt.

3. Hat man Aetzalkalien zur Verfügung, so geht man am Besten von diesen aus und verwendet hierzu die im Handel als Alcohole depuratum bezeichnete Sorte. Man wiegt bei Bereitung einer Normallauge 80 *g* Kalium-, beziehungsweise 60 *g* Natriumhydroxyd ab, löst in einem Rundkolben in 600 *cc* Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt mit Hülfe eines Tropftrichters vorsichtig kalt gesättigtes Barytwasser (1 : 20) zutropfen, bis keine Trübung von ausgeschiedenem Carbonat, beziehungsweise Sulfat mehr entsteht, oder bis in einer abfiltrirten Probe mit Barytwasser keine Trübung mehr zu erkennen ist. Ist dies nicht mehr der Fall, so macht man eine Gegenprobe auf etwa überschüssig zugesetztes Baryumhydroxyd mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Sollte eine Trübung eintreten, so könnte dies durch Zugabe von Kaliumcarbonat wieder regulirt werden. Erweist sich nun die Lösung in jeder Hinsicht als rein, so filtrirt man dieselbe unter Abschluss von Kohlensäure durch Glaswolle-Asbest und verdünnt endlich mit ausgekochtem destillirtem Wasser zum Liter.

4. Eine weitere Vorschrift zur Herstellung einer kohlensäurefreien reinen Lauge gibt Professor Winkler [1]):

»Man zerreibt reinstes Aetzkali des Handels in einem warmen Porzellanmörser und wiegt bei einer $^{1}/_{10}$ Normal-Lauge 8 *g* desselben auf einem Uhrglas ab, bringt dasselbe in ein weithalsiges Präparatenglas von 150—200 *cc* Inhalt, übergiesst es mit 60—70 *cc* absolutem Alkohol und lässt unter öfterem Umschwenken etwa 24 Stunden stehen, wobei etwa vorhandenes Carbonat ungelöst bleibt. Nun filtrirt man durch einen mässig dichten, mit Alkohol durchfeuchteten Glaswollebausch in einen Literkolben unter möglichster Abhaltung der Kohlensäure der Luft, spült mit etwas Alkohol nach und verdünnt zum Liter.«

Zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten, der sogenannten Köttstorffer'schen Zahl [2]) findet eine alkoholische Kalilauge Verwendung, welche gegen eine alkoholische Normal-Schwefelsäure eingestellt wird.

1) Winkler, „Praktische Uebungen in der Maassanalyse“, 2. Auflage.
2) Diese Zeitschrift 18, 199, 431.

Zur Herstellung dieser Lauge[1]) löst man 20 Theile Aetzkali in möglichst blanken Stangen in 60 Theilen absolutem Alkohol unter anhaltendem Schütteln in einer verschlossenen Flasche auf, lässt absitzen und filtrirt unter Kohlensäureabschluss durch Glaswolle-Asbest. Nachdem man den Gehalt bestimmt, wird die Lauge so verdünnt, dass eine mehr als doppelte Normallösung (das heisst 1,3 KOH in 10 *cc*) in 70 volumprocentigem Alkohol entsteht.

Verwendet man Ammoniak als Normallösung, so gibt man diesem nach Fleischer[2]) am Besten eine Concentration einer $^1/_2$ Normallösung, das heisst 8,535 *g* NH_3 im Liter und verwendet dementsprechend hierfür 90 *g* 10procentigen Salmiakgeist. Sollte derselbe nicht völlig kohlensäurefrei sein (vergleiche Krauch, Prüfung der Arzneimittel), so destillirt man am Besten unter Zusatz von etwas Kalkmilch und fängt das Destillat in der gleichen Menge Wasser auf.

Rempel[3]) hat, wie bereits oben erwähnt, das Ammon wiederholt empfohlen und möchten wir die von demselben bei der Anwendung vorgeschlagenen Vorsichtsmaassregeln nicht unerwähnt lassen. Man soll nach ihm:

1. höchstens Laugen von halbnormaler Stärke anwenden,
2. die Ammoniaklauge zur Säure zutropfen lassen,
3. die Lösung vor dem Gebrauch umschütteln,
4. die Standflasche vor Zutritt der Luft eventuell durch Abschluss mittelst Petroleums schützen,
5. nie heisse Flüssigkeiten titriren.

Die letzte der acidimetrischen Maassflüssigkeiten, das Barytwasser, wird auf verschiedene Weise in verschiedener Concentration hergestellt.

Mohr verwendet eine kalt gesättigte Lösung von krystallisirtem Barythydrat, die mit Wasser soweit verdünnt wird, dass sie keine Krystalle absetzt und so eine Stärke von $^1/_3$—$^1/_4$ Normal besitzt.

Schmid (Lehrbuch der pharm. Chemie) löst 25 *g* krystallisirtes Baryumhydroxyd zum Liter.

Bujard und Baier (Hülfsbuch für Nahrungsmittelchemiker) benutzen eine Barytlauge, welche 3,5 *g* Barythydrat im Liter enthält und welche speciell zu Bestimmungen von Kohlensäure in der Luft nach Pettenkofer Verwendung findet.

---

[1]) Vereinbarung über Nahrungs- und Genussmittel, Heft I, S. 85.
[2]) Diese Zeitschrift **9**, 70.
[3]) Diese Zeitschrift **26**, 349.

Betreffs Aufbewahrung dieser Normallösungen wäre zu erwähnen, dass dieselben, wie bekannt, sorgfältig vor Aufnahme von Kohlensäure zu schützen sind, was, wie meist üblich, durch Aufsetzen einer Natronkalkröhre auf die Standflasche erreicht wird.

Acidimetrische Urtitersubstanzen.

Zur Controle, beziehungsweise Richtigstellung der Laugen gibt es zahlreiche Urtitersubstanzen. Die erste derselben ist die von Mohr[1]) bereits 1852 vorgeschlagene krystallisirte Oxalsäure $C_2O_4H_2, 2H_2O$, über welche eine sehr umfangreiche Litteratur nach jeder Richtung hin vorhanden ist.

Mohr rühmt an derselben ihre Luftbeständigkeit, ihre stark saure Wirkung auf Pflanzenfarben, die Haltbarkeit ihrer Lösung und endlich ihre Nichtflüchtigkeit in kochenden Flüssigkeiten. Da die käufliche Säure neben oxalsaurem Kalk meist noch oxalsaures Kali enthält, schlägt Mohr vor, dieselbe auf folgende Weise zu reinigen.

Die Säure wird in einem Kolben mit soviel lauwarmem Wasser übergossen, dass noch ein grosser Theil derselben ungelöst bleibt, das Filtrat zur Krystallisation bei Seite gestellt, die Krystalle werden gesammelt und nach möglichster Entfernung der Mutterlauge auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet.

Maumené[2]) verfährt hierzu auf ganz ähnliche Weise. Er löst die gewöhnliche Säure in so viel Wasser, dass 10—20$^0/_0$ Krystalle erhalten werden, und entfernt die zuerst auskrystallisirenden Antheile. Die Mutterlauge wird zur Krystallisation eingedampft, und die erhaltenen Krystalle 2—3 mal aus Wasser umkrystallisirt, wobei man, um kleine Krystalle zu erhalten, während des Erkaltens stetig umrührt. Diese Säure soll ganz frei sein von oxalsauren Alkalien.

Auch Siebold[3]) arbeitet nach diesem Verfahren. Derselbe digerirt die käufliche Säure zuvor einige Zeit mit der fünffachen Menge Wasser bei 100° F. (circa 38° C.). Sodann lässt er 6 Stunden an einem kühlen Ort krystallisiren, filtrirt, dampft das Filtrat auf zwei Drittel ein und rührt während des Abkühlens um. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist die Säure rein und zieht Verfasser dieses Verfahren der weiter unten angegebenen Methode Stolba's vor.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86. 129.
[2]) Comptes rendus 58.
[3]) Handb. d. Chem. 1875, S. 519.

Nach Reichardt[1]) erhält man die Säure durch einfaches Umkrystallisiren aus Wasser ebenfalls rein, sofern man nur die heisse gesättigte Lösung während des Erkaltens stetig umrührt.

Dagegen kann Reischauer[2]), der nach Mohr's Angaben arbeitet, keine kalisalzfreie Säure erhalten, eine solche lasse sich nur gewinnen, wenn dieselbe aus Stärke und Salpetersäure eigens selbst hergestellt werde.

Stolba[3]) schlägt vor, die Säure aus 10—15 procentiger siedender Salzsäure umzukrystallisiren. Er lässt hierauf die heisse Lösung unter Umrühren erkalten, saugt das Krystallmehl gut ab, wäscht es aus und krystallisirt dann nochmals aus Wasser um.

Winkler[4]) benutzt ebenfalls Salzsäure zur Reinigung und verfährt wie folgt:

»Man löst $^1/_2$ *kg* käufliche gewöhnliche Oxalsäure im gleichen Gewicht circa 14 procentiger siedender Salzsäure von 1,07 specifischem Gewicht und kühlt unter Umrühren ab. Das Krystallmehl saugt man auf einem Trichter auf etwas Glaswolle ab, indem man kleine Mengen Salzsäure aufgiesst. Man krystallisirt nochmals aus Salzsäure um und deckt das abgeschiedene Krystallmehl mit Wasser. Endlich wird 2—3 mal aus einer eben genügenden Menge Wasser umkrystallisirt und die erhaltenen Krystalle auf Filtrirpapier bei niederer Temperatur getrocknet. — Die aus der Mutterlauge noch erhaltene Säure kann für eine spätere Krystallisation Verwendung finden.«

Habedanck[5]) verwendet zur Reinigung der Säure absoluten Alkohol und verfährt hierbei folgendermaassen:

»Rohe Oxalsäure des Handels wird in möglichst wenig absolutem Alkohol heiss gelöst, und die unlöslichen Oxalate des Kalks und des Kalis abfiltrirt. Nach wenigen Stunden ist der grösste Theil der Oxalsäure auskrystallisirt, und man kann die Mutterlauge zum Lösen neuer Mengen des Rohproducts benutzen. Nachdem die gewonnenen Krystalle gut abgetrocknet, löst man sie bei Siedehitze in destillirtem Wasser

---

1) Diese Zeitschrift 18, 49.
2) Diese Zeitschrift 2, 426.
3) Diese Zeitschrift 18, 50.
4) Winkler, Praktische Uebungen in der Maassanalyse.
5) Diese Zeitschrift 11, 282.

und befreit sie dadurch von beigemengtem oxalsaurem Aether. Man erhält so eine vollständig reine Oxalsäure.«

Nach Schmatolla[1]) erhält man eine absolut reine Säure nach folgender Vorschrift:

»Man löst 50 *g* Oxalsäure in 120 *g* absolutem Alkohol im Wasserbad auf, lässt erkalten und absitzen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit 2—3 Tropfen einer 1 : 2 verdünnten Schwefelsäure, schüttelt tüchtig um und lässt über Nacht stehen, wobei die letzten Spuren Alkali als Sulfate ausfallen. Man verdunstet den Alkohol, nimmt den Rückstand mit 200—300 *cc* Wasser auf, lässt einige Stunden in der Kälte stehen, wodurch sich eine etwa mit den Säuren und dem Aethylalkohol gebildete Verunreinigung als schweres Oel abscheidet, und filtrirt. Das Filtrat wird nun vor Staub geschützt zur Krystallisation gebracht, und die Krystalle zuerst bei 35—40°, dann im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet.«

Nach Riechelmann[2]) soll man die Säure im Soxhlet-Apparat mit Aether extrahiren und den Verdampfungs-Rückstand mit Wasser umkrystallisiren.

Stolba[3]) schlägt weiterhin die Sublimation zur Reinigung vor:

»Man lässt die Säure zuerst auf einem flachen Porzellanteller verwittern, bringt sie dann in $^1/_2$—$^3/_4$ Zoll hoher Schicht in ein flaches Becherglas, welches man in eine eiserne mit Eisenfeilspänen gefüllte Schale so einsetzt, dass die Späne gerade so hoch stehen als die Oxalsäure im Innern. Das Becherglas überbindet man mit einem Kegel Filtrirpapier. Man erhitzt sehr langsam und vorsichtig. Das Sublimat erhält man in 2 Schichten, einer oberen, blendend weissen, lockeren, die sich leicht abnehmen lässt, und einer unteren gelblichen, die fester zusammenhängt. Beide Theile werden für sich durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Sublimation kann auch im Paraffinbade vorgenommen werden.«

Hampe[4]) verwendet durch Sublimation erhaltenes Oxalsäureanhydrid ($C_2O_4H_2$ = wasserfreie Oxalsäure) und bestimmt damit den Gehalt von krystallisirter Säure, welche er dann zur eigentlichen Titerstellung benutzt.

---

1) Chemiker-Zeitung 1901, Rpt. S. 95.
2) Diese Zeitschrift **36**, 697.
3) Diese Zeitschrift **8**, 63.
4) Chemiker-Zeitung **7**, 73 u. 106; diese Zeitschrift **23**, 208.

Zur Darstellung dieser wasserfreien Oxalsäure verfährt man, wie folgt:

»Reine krystallisirte Oxalsäure wird bei 100° getrocknet, und der wasserfreie Rückstand in eine Platinschale gebracht, welche auf dem Sandbad erwärmt wird. Mit Hülfe einer Klammer befestigt man dicht über der Säure ein abgesprengtes Becherglas, dessen Oeffnung mit Fliesspapier bedeckt ist, in welches man behufs Luftzugs einige Löcher gemacht hat. Unter diesen Umständen sublimirt die wasserfreie Oxalsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln in das Becherglas und kann daraus von Zeit zu Zeit mittelst einer Federfahne entfernt werden. Man bewahrt sie am Besten über Schwefelsäure in einem Exsiccator und trocknet bei jedesmaligem Gebrauch die in ein Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel gebrachte Portion bei 100° (?), wodurch die letzten Spuren Feuchtigkeit entfernt werden«.

Obwohl nun, wie Mohr erwähnt, die Säure wenig zur Verwitterung neigt, ist gerade hier besondere Vorsicht am Platze, denn Fresenius fand, dass dieselbe bereits bei 20° an trockener Luft erhebliche Mengen ihres Krystallwassers verliert, und dass deshalb die Krystalle nur in einem möglichst kühlen Raum völlig ausgetrocknet werden dürfen.

Eine nach obigem Verfahren hergestellte reine Oxalsäure entspreche nach Krauch (l. c.) folgenden Anforderungen:

1. 10 *g* derselben sollen, im Platintiegel erhitzt, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen,
2. eine Lösung von 5 *g* in 100 *cc* Wasser soll, mit einigen Tropfen Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, nach mehrstündigem Stehen in der Wärme keine Schwefelsäurereaction zeigen [1]),
3. eine Lösung (1 : 10) zeige mit Ammoniak und Schwefelammon keine Veränderung,
4. 2 *g*, mit überschüssiger Natronlauge im Reagensrohr erwärmt, sollen keinen Geruch nach Ammoniak erkennen lassen, noch auf feuchtes Curcumapapier reagiren. (Letztere Reaction kommt eventuell nur bei käuflicher Säure in Betracht, welche nach Krauch's Angaben mehrere Male ammoniakhaltig befunden wurde.)

Zur Einstellung der Laugen bedient man sich nun entweder einer Normal-, beziehungsweise $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung, wie diese von

[1]) Eine Prüfung auf Chloride, beziehungsweise auf nicht genügend umkrystallisirte Präparate mittelst Silbernitrats ist ebenfalls zweckdienlich.

Mohr früher als besondere alkalimetrische Maassflüssigkeit benutzt wurde, und wiegt sich hierzu 63,03, beziehungsweise 6,303 *g* derselben ab. Besser verwendet man auch hier wieder je eine bestimmte Menge der Säure und bewirkt mit dieser die Titration. Winkler[1]) trocknet die zur Einstellung nöthige Menge bei 60—80° und bringt zur Einstellung einer $^1/_{10}$-Lauge jedesmal circa 0,2 *g* von der entwässerten Säure zur Anwendung.

Die eigentliche Einstellung wird so ausgeführt, dass man 20 *cc* der Oxalsäurelösung, beziehungsweise die entsprechende abgewogene Menge Oxalsäure, in wenig Wasser gelöst, mit der Lauge titrirt, Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator benutzend. Bei Einstellung von Barytwasser kann auch Rosolsäure Verwendung finden. Man benutze hiervon eine alkoholische Lösung (1 : 100), gebe 3—4 Tropfen zu und titrire bis die blassgelbliche Farbe in Rosa übergegangen ist.

Uber die Haltbarkeit von Oxalsäurelösungen, welche häufig zur raschen Titerstellung vorräthig gehalten werden, entnehmen wir aus der Litteratur folgendes:

Giovanni Bizio[2]) hat beobachtet, dass verdünnte Lösungen ihren Titer ändern, dagegen Normallösungen selbst jahrelang haltbar sind. Nach ihm bildet der atmosphärische Sauerstoff die Veranlassung zur Zersetzung. Trommsdorff[3]) führt dieselbe mehr auf Einwirkung des Lichtes zurück. Er kann bei Verwendung von reinem destillirtem Wasser bei einer $^1/_{100}$-Oxalsäurelösung, wenn vor Licht geschützt aufbewahrt, nach 6 Monaten keine Veränderung beobachten. Wittstein[4]) macht die gleiche Wahrnehmung.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit schlägt Neubauer[5]) vor, die Lösungen $^1/_2$ Stunde lang in verschlossenen Gläsern auf 60—70° zu erhitzen. Gerland[6]) setzt geringe Mengen Thymol zu, ohne dass ein Einfluss auf den Endpunkt sich bemerkbar macht.

Finden die Lösungen zur Einstellung von Permanganat Verwendung, so können zum gleichen Zwecke Zusätze von Borsäure (1 %) oder nach

---

1) Winkler, Praktische Uebungen in der Maassanalyse.
2) Zeitschrift f. Chemie 1870, S. 52; diese Zeitschrift **9**, 162.
3) Diese Zeitschrift **9**, 162.
4) Diese Zeitschrift **1**, 495.
5) Diese Zeitschrift **9**, 392.
6) Diese Zeitschrift **31**, 689.

Riegler's Angabe[1]) Zusätze von Schwefelsäure (50 *cc* concentrirte Säure auf 500 *cc* Flüssigkeit) gemacht werden.

Als Ersatzmittel der noch vielfach benutzten Oxalsäure sind einige Salze derselben vorgeschlagen worden. So verwandten Hart und Croasdale Kaliumbioxalat (KHC_2O_4, H_2O), jedoch ohne besonderen Erfolg. Dagegen findet das Kaliumtetraoxalat (KHC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$), welches bereits Kraut[2]) (1856) vorgeschlagen, häufig Verwendung. Ulbricht und Meissl[3]) erwähnen darüber, dass dasselbe sich leicht umkrystallisiren und rein erhalten lasse, nicht hygroskopisch sei und nicht verwittere. Dieselben verfahren bei der Darstellung, wie folgt:

»Eine heiss gesättigte Lösung von neutralem oxalsaurem Kali wird mit der berechneten Menge einer heiss gesättigten Lösung von reiner Oxalsäure (zweckmässig etwas Ueberschuss) versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus und kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser und nachheriges rasches Abkühlen leicht rein erhalten werden. Während des Abkühlens ist umzuschütteln. Das Krystallmehl wird abgesaugt und an der Luft getrocknet«.

Charles Parsons[4]) stellt das Salz ebenfalls her und verfährt auf folgende Art:

Er geht entweder vom käuflichen Salze aus und krystallisirt dieses aus siedender Lösung mit Oxalsäure um oder er versetzt eine Lösung von kohlensaurem Kali mit der berechneten Menge Oxalsäure und krystallisirt das Salz aus dieser Lösung. In jedem Falle wird die Lösung vor der Krystallisation mindestens 1 Stunde lang zum Kochen erhitzt. Das erhaltene Salz wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, auf Filtrirpapier und endlich 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, wodurch es alle anhaftende Feuchtigkeit verliert.

Auch von der Chemiker-Zeitung[5]) wurde das Salz, nachdem es Stohmann[6]) wieder in Anwendung gebracht hatte, warm empfohlen. Stohmann's Vorschrift lautete:

»Zu einer siedend heissen Lösung von 252 Theilen Oxalsäure fügt man eine siedend heisse concentrirte Lösung von 74,5 Theilen Chlor-

---

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 522.
[2]) Annalen **26**, 629.
[3]) Diese Zeitschrift **26**, 350; Referat aus Pharm. Centralhalle **6**. 198.
[4]) Journal of an. and appl. chem. **6**, 372; diese Zeitschrift **32**, 450.
[5]) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519; diese Zeitschrift **31**, 53.
[6]) Muspratt's Technische Chemie, III. Auflage, **6**, 1396.

kalium, beziehungsweise 69 Theile Carbonat. Während des Erkaltens scheidet sich eine reichliche Menge des Salzes $KHC_2O_4, C_2O_4H_2, 2\,H_2O$ aus. Im ersteren Falle wird das Chlorkalium zersetzt und freie Salzsäure gebildet, welche leicht zu entfernen ist.«

Endlich in neuester Zeit hat Meineke[1]) das Tetraoxalat eingehend controlirt und dasselbe, wenn nach folgender Vorschrift hergestellt, als genügend rein befunden:

»Von einer Lösung von reiner Oxalsäure wird der vierte Theil genau mit reinem Kaliumhydroxyd neutralisirt und alsdann mit dem Reste der Oxalsäurelösung vermischt. Das durch Krystallisation erhaltene Salz wird mehrfach umkrystallisirt und schliesslich durch wochenlanges Verweilen über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet«.

Trotz dieser meist guten Urtheile fehlt es jedoch nicht an Tadel. So behauptet Wells[2]), dass das Salz schwer zu reinigen sei und auch leicht verwittere. Hinmann[3]) findet es sehr wechselnd zusammengesetzt und erhält derselbe ein Salz, das durchschnittlich 1 % Oxalsäure mehr enthält, als die Theorie verlangt, auch findet er, dass das Salz nicht leicht bis zum constanten Gewicht getrocknet werden könne.

Um sich von der Reinheit des Salzes zu überzeugen, kann man nach Meineke's Vorgehen dasselbe mittelst einer Lösung von chemisch reinem Eisen controliren oder weniger genau, dasselbe durch Glühen in Carbonat verwandeln, wobei es 27,16 % Kaliumcarbonat hinterlasse.

Zur Einstellung wäge man wieder am Besten bestimmte Mengen des gut trockenen Salzes ab, bei einer $^1/_{10}$-Lauge zum Beispiel etwa 0,4 *g*, oder man stellt sich nach Ulbricht's[4]) Angaben eine $^1/_{10}$-Normallösung her, indem man 8,474 *g* des Salzes zum Liter verdünnt und bei Einstellung einer Normallauge 50—100 *cc* der Lösung zur Titration verwendet. Eine solche Lösung soll sich sterilisirt mindestens 14 Tage lang unverändert halten. Als Indicator benutze man bei fixen Alkalien Phenolphtaleïn, bei Ammoniak Lackmus.

Als weitere Urtitersubstanz wird der wohl zuerst durch H. Bornträger (1881) in Anwendung gebrachte Weinstein von A. Bornträger[5]) warm

---

1) Chemiker-Zeitung 1895, No. 6.

2) Journal of appl. and an. chem. **6**, 191; diese Zeitschrift **32**, 452.

3) Diese Zeitschrift **33**, 456.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1116; diese Zeitschrift **25**, 252.

5) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519; Gazz. chim. it. **14**, 453; diese Zeitschrift **25**, 333; **31**, 43; **33**, 713.

empfohlen. Auf seine Veranlassung wurde der Weinstein von den Directoren der landwirthschaftlichen Versuchsstationen Italiens als geeignetste Urtitersubstanz zur Einstellung der Laugen angenommen, sowie die von ihm angegebene Darstellungsmethode gutgeheissen. Dieselbe ist folgende:

»Man erhitzt weissen Cremor tartari (Trommsdorff) mehrere Stunden mit einem Theil Wasser und $^1/_{10}$ Theil Salzsäure von 1,13 specifischem Gewicht, lässt unter Umrühren erkalten, wäscht den Niederschlag vollkommen aus, krystallisirt denselben aus heissem Wasser um und trocknet ihn bei 100°. Als rein wird das Präparat angesehen, wenn dasselbe direct eben so viel Normallauge wie nach dem Calciniren Normalsäure verbraucht und diese Zahlen der Theorie entsprechen. Der Weinstein muss frei sein von Kalk, Sulfaten, Chloriden und so weiter. Die Säure soll auf bei 100° getrockneten Kalkspath eingestellt sein.

Um den Weinstein zu calciniren wird eine bestimmte Menge desselben bei gelinder Hitze im Platintiegel verkohlt, die Asche in einem bedeckten Becherglase mit Wasser ausgelaugt und allmählich mit der betreffenden Normalsäure versetzt, bis die Reaction nach dem Kochen schwach aber deutlich sauer ist. Zuletzt wird mit Normallauge zurückgemessen, bis empfindliches violettes Lackmuspapier genau den Eintritt der neutralen Reaction anzeigt. Verfasser fand zum Beispiel in einer Lösung vor dem Calciniren 79,84 %, nach dem Calciniren 79,80 %, berechnet waren 79,79 % Weinstein.«

Zwecks Einstellung von Laugen mit dem controlirten Weinstein wiegt man sich eine bestimmte Menge des zuvor getrockneten Weinsteins ab, löst in wenig heissem Wasser und titrirt mit der Lauge, Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator benutzend.

Seyda[1]), der seine Salzsäure indirect gegen den nach obiger Vorschrift hergestellten Weinstein einstellte, erhält gute Resultate; ebenso Heidenhain[2]), dagegen behauptet Charles Parsons[3]), dass Weinstein nur dann völlig rein erhalten werden könne, wenn man denselben noch 3 mal aus salzsaurer Lösung umkrystallisire. Der Farbenumschlag bei Verwendung von Lackmus bleibe hinter dem bei Tetraoxalat beobachteten zurück.

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 458.
[2]) Diese Zeitschrift **30**, 226.
[3]) Diese Zeitschrift **32**, 452; Journal of an. and appl. chem. **6**, 380.

Richter[1]) verwendet Kaliumdichromat als Urtitersubstanz, weil dasselbe leicht rein zu erhalten sei. Er bestimmt damit seine Laugen unter Verwendung von Phenolphtaleïn, wovon er wenig zusetzt. Der Verlauf des Farbenumschlags ist nach dem Verfasser kurz folgender:

»Beim Eintröpfeln der Lauge in die Lösung des Dichromats geht zunächst die gelbrothe Farbe desselben in die gelbe über und dann tritt, ähnlich wie beim Titriren des Chlors mit Silberlösung, bei jedem Tropfen des Kalis eine Rothfärbung an der Einfallstelle auf, die jedoch nach leichtem Schütteln wieder verschwindet. Am Schluss der Reaction bleibt die rothe Farbe noch einige Mal längere Zeit bestehen. Mit einer schwach gelbrothen Färbung hört man auf und bedient sich zum Vergleich einer Lösung des einfach chromsauren Kalis von gleicher Concentration (1 *g* Kaliumchromat in 150—200 *cc* Wasser). Der Uebergang aus der sattgelben in die rothgelbe Lösung ist sehr scharf, namentlich beim Vergleich mit der Probelösung.

Verfasser findet zum Beispiel:

mit Dichromat eingestellt . . 0,00801 und 0,00803 K_2O
« Schwefelsäure « . . 0,00801 « 0,00802 K_2O.

Brentel[2]) benutzt das Salz ebenfalls zur Titration von Barytwasser. Thomson[3]), der weitere Versuche damit anstellt, findet es geeignet bei Aetzalkalien, nicht so bei Ammoniak.

Kaliumbijodat empfiehlt Meineke[4]) und ist nach demselben der Umschlag mit Phenolphtaleïn gerade so scharf als bei Verwendung von Tetraoxalat.

Nach der Gleichung:

$$KH(JO_3)_2 + KOH = 2\,KJO_3 + H_2O$$

wäge man sich am Besten $\frac{38,986}{20} = 1,9493$ *g* des Salzes ab, entsprechend 50 *cc* $^1/_{10}$-Normallösung.

Die Borsäure hat Gujard[5]) als Titersubstanz vorgeschlagen, weil dieselbe durch Umkrystallisiren sich leicht reinigen und durch Glühen wasserfrei machen lasse. Als Indicator dient Hämatoxylin. Levin[6])

1) Diese Zeitschrift **21**, 205.
2) Diese Zeitschrift **32**, 449.
3) Diese Zeitschrift **24**, 226.
4) Chemiker-Zeitung **19**, 2; diese Zeitschrift **35**, 338.
5) Diese Zeitschrift **24**, 585.
6) Diese Zeitschrift **24**, 585: aus Repert. der analytischen Chemie **4**, 5.

hält jedoch dieselbe für unbrauchbar, da die Erkennung des Endpunkts nicht scharf genug ist.

Petersen[1]) empfiehlt die Bernsteinsäure, welche genügend rein im Handel vorkommt und zur Verwendung bei 70° getrocknet wird. Pulverisirt löst sie sich leicht in Wasser und gibt mit Phenolphtaleïn einen scharfen Farbenumschlag. Auch mit Barytwasser bleibt die Lösung klar.

Jodometrisch bestimmt Riegler[2]) den Titer einer Lauge und verwendet hierzu reine Jodsäure. Die dem Verfahren zu Grunde liegende Gleichung lautet:

I. $6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$
II. $5\,NaJ + 6\,HJO_3 = 5\,NaJO_3 + 3\,H_2O + 6\,J.$

Zur Einstellung bereitet man sich eine $^1/_{10}$-Normal-Jodsäurelösung, indem man 17,586 *g* reine, über Schwefelsäure getrocknete Jodsäure zum Liter verdünnt. Man misst nun 10 *cc* von der etwas zu starken Lauge ab, gibt einen Ueberschuss Jodsäurelösung zu und lässt alsdann nach Zufügung einiger Tropfen Stärkelösung so lange Thiosulfatlösung zufliessen, bis die blaue Färbung der Jodstärke verschwunden ist.

Zieht man nun die Thiosulfatlösung (n^1) ab von der angewandten Jodsäure (n), so kann man das Volumen (v) der der Lauge zuzusetzenden Wassermenge berechnen nach der Formel:

$$x = v\,\frac{(n - n^1) - 10}{10}$$

Gröger[3]) benutzt zum gleichen Zwecke Kaliumjodat. Er übersättigt die Lauge mit einer ganz bestimmten Menge Säure und bestimmt den Ueberschuss jodometrisch. (Siehe Jodometrie S. 189.)

Hart und Croasdale[4]) benutzen durch Elektrolyse erhaltene Schwefelsäure zur Titerstellung. Sie elektrolysiren reines Kupfersulfat bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumsulfat und bestimmen so einerseits den Kupfersulfatgehalt, andererseits erhalten sie eine genau diesem

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 688; diese Zeitschrift **40**, 114.

[2]) Diese Zeitschrift **35**, 308; **38**, 250.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 353; diese Zeitschrift **31**, 454.

[4]) Diese Zeitschrift **31**, 190; **33**, 455.

entsprechende Menge Schwefelsäure in Lösung, da jedes Atom Kupfer ein Aequivalent freie Schwefelsäure bildet, denn:

$$Cu \mid SO_4 = Cu + SO_4. \quad SO_4 + H_2 \mid O = H_2SO_4 + O.$$

Bedingung ist, dass der zur Verwendung kommende Kupfervitriol chemisch rein, das heisst, frei von anderen Metallen, von Schwefelsäure und basischem Salze ist. Ueber dessen Darstellung vergleiche die betreffenden Arbeiten von Richards.[1])

Auf gasvolumetrischem Wege stellt Julius Quincke[2]) seine Laugen ein. Er lässt Ferridcyankaliumlösung auf alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung einwirken und misst den entwickelten Sauerstoff. Die Genauigkeit seiner Methode entspricht einer mit einer $^1/_{10}$-Normallösung ausgeführten Titration. Zur Ausführung benutzte er das Knop-sche Azotometer[3]) mit Verbesserungen von Wagner und Soxhlet.[4])

Kalium-Permanganatlösung als Maassflüssigkeit.

Marguerite[5]) hat (1842) als Erster das übermangansaure Kali zur Bereitung einer Maassflüssigkeit verwendet.

Mohr gab der Lösung eine empirische Stärke, indem er 5,648 *g* des Salzes zum Liter verdünnte, von der Voraussetzung ausgehend, dass 2 Molecüle Permanganat in schwefelsaurer Lösung 10 Atome Eisen von der Ferro- in die Ferriform überzuführen im Stande sind.

1 *l* seiner Lösung entspricht 10 *g* metallischem Eisen; 1 *cc* daher = 0,01 Fe, nach der Formel:

$$2\,MnO_4K + 18\,SO_4H_2 + 10\,FeO = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + SO_4K_2 + 2\,MnSO_4 + 18\,H_2O.$$

$$10\,Fe : 2\,MnO_4K = 10\,g\ Fe : x. \quad x = 5{,}648\,g\ \text{Kaliumpermangananat.}$$
$$(560) \quad (316\,.\,30).$$

Eben so gut kann man dem allgemeinen Princip der Maassanalyse folgend, sich eine $^1/_{10}$, beziehungsweise $^1/_{100}$ Normallösung herstellen und deren Wirkungswerth so festsetzen, dass man die Sauerstoffmenge, welche aus einem Liter derselben frei wird, als Grundlage benutzt. Da nun $^1/_2$ Atom Sauerstoff äquivalent ist einem Wasserstoffatom, so würden

1) Diese Zeitschrift **31**, 596.
2) Diese Zeitschrift **31**, 1.
3) Diese Zeitschrift **25**, 301.
4) Diese Zeitschrift **31**, 2.
5) Annales de Chimie et de Physique **18**, 244.

zum Beispiel aus einer $^1/_{10}$ Normallösung $^1/_{20}$ von 16 *g* Sauerstoff = 0,8 *g* desselben frei, und muss man dementsprechend bei Bereitung einer $^1/_{10}$ Normallösung 3,1534 *g* Kaliumpermanganat zum Liter auflösen, wie dies aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$2\,MnO_4K + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

$$5\,O : 2\,MnO_4K = 80 : 316{,}30 = 0{,}8 : x.$$

$$x = 3{,}1630\,g \text{ Kaliumpermanganat}$$

$$(1\,cc = 0{,}0056\,g \text{ Fe}).$$

Meist wiegt man sich jedoch diese einer $^1/_{10}$, beziehungsweise $^1/_{100}$ Normallösung entsprechenden Mengen Permanganat annähernd genau ab und notirt sich den gefundenen Wirkungswerth. Das zur Verwendung gelangende Permanganat sei möglichst rein. (Man achte auf dessen Aufbewahrung an lichtgeschütztem, staubfreiem Orte und verwahre dasselbe am besten in braunem Glase.) Zur Auflösung verwende man möglichst reines, womöglich zuvor ausgekochtes destillirtes Wasser, das nach Mohr's Angaben zum mindesten folgenden Anforderungen entspreche:

»200—300 *cc* Wasser in einem Becherglas mit einigen Tropfen Permanganat schwach lichtroth gefärbt, müssen an einem warmen Orte bei Seite gestellt im Laufe eines Tages die Farbe behalten.«

Rascher prüft man dasselbe nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, indem man

»100 *cc* Wasser mit 1 *cc* verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 *cc* Permanganat (1 : 1000) versetzt und 3 Minuten im Sieden erhält, wobei dasselbe nicht farblos werden darf.«

Will man ganz sicher gehen, so destillirt man sich unter Zusatz von Kaliumpermanganat eine bestimmte Menge, destillirtes Wasser nochmals ab und verwendet dieses zur Auflösung. Dieselbe nehme man am besten in einem reinen Becherglase vor, wobei leichter zu erkennen ist, ob alles in Lösung gegangen, und spüle die Lösung nach Erwärmen in den Literkolben. Gut ist es immerhin, diese Lösung vor der Verwendung einige Tage bei Seite zu stellen, um zu sehen, ob sich nichts absetzt. Zweckmässig hält man sich auch eine concentrirtere Lösung, zum Beispiel in Stärke einer Normallösung, vorräthig und entnimmt von dieser beim jedesmaligen Gebrauch entsprechende Mengen.

Die Aufbewahrung der Lösung geschehe in jedem Falle an einem vor Staub- und Lichteinwirkung sorgfältig geschütztem Orte in braunem Glase.

Ueber die Haltbarkeit einer solchen, mit reinem destillirten Wasser bereiteten Permanganatlösung erfahren wir von Grützner[1]), dass eine Lösung 1 : 1000, wenn dieselbe dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wurde, sich im Laufe eines Jahres nicht verändert, nach $1^1/_2$ Jahren um 2,61 $^0/_0$. Wird die Lösung in geschwärztem Glase aufbewahrt, so beträgt der Rückgang nur 0,94 $^0/_0$ und ist dieser bei concentrirteren Lösungen noch geringer.

Nach Lehnkering[2]) sollen sich Lösungen von 240 *g* Kaliumpermanganat in 40 *l* Wasser nach 6 Monaten nicht mehr verändern, und sei nur eine durch Temperaturdifferenzen verursachte Volumveränderung in Betracht zu ziehen, welche zwischen 15 ^{0} und 30 ^{0} C. 0,3 $^0/_0$ betrage.

Urtitersubstanzen für Kaliumpermanganat.

Zur Einstellung der Lösung kann man die von Hempel hierfür zuerst benutzte Oxalsäure verwenden. Näheres über deren Darstellung und so weiter siehe unter acidimetrische Titersubstanzen Seite 156.

Riegler[3]) bedient sich hierzu zweckmässig einer Lösung von 9,9654 (9,964) *g* chemisch reiner, krystallisirter Oxalsäure, welche er in etwa 500 *cc* Wasser unter Zugabe von 50 *cc* concentrirter Schwefelsäure löst und zum Liter verdünnt. Ein Cubikcentimeter der Lösung entspricht 0,005 *g* MnO_4K. Der Schwefelsäurezusatz erhöht, wie bereits erwähnt, die Haltbarkeit der Lösung.

Zur Titerstellung verwendet Riegler 20 *cc* dieser Oxalsäurelösung, erhitzt zum Sieden und titrirt dann mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung.

Da 20 *cc* Oxalsäurelösung 100 *mg* Permanganat entsprechen, findet man die Milligramme Permanganat, die in 1 *cc* der einzustellenden Lösung vorhanden sind, indem man einfach 100 durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter dividirt.

Wurden zum Beispiel verbraucht 25 *cc*, so waren folglich $\frac{100}{25} = 4\,mg$ Permanganat in 1 *cc* Lösung.

Nach Mohr wiegt man sich besser eine bestimmte Menge der Säure jedesmal ab (etwa 0,3 *g* bei Einstellung einer $^1/_{10}$ Lösung), löst in 100 *cc* Wasser und versetzt mit einer ziemlichen Menge (10 *cc*)

---

1) Diese Zeitschrift **32**, 334.

2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 459; diese Zeitschrift **39**, 325.

3) Diese Zeitschrift **35**, 522.

verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Volumen), erwärmt auf 35 ^{0} bis 40 ^{0} und fügt allmählich die Permanganatlösung zu, bis eine schwach rosenrothe Färbung bestehen bleibt.

Vortheilhaft ist es vielleicht, wenn man bei der Einstellung wie bei Wasseranalysen nach der Reichsvorschrift verfährt, so dass man 100 *cc* destillirtes Wasser mit 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ansäuert, mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung versetzt und nun 10 Minuten kocht, vom Beginn des lebhaften Siedens an gerechnet. Nach dem Abkühlen auf 40—50 ^{0} wird mit Oxalsäure entfärbt, eine bestimmte Menge Oxalsäurelösung zugegeben und nun mit Permanganat bis zur hell rosarothen Farbe titrirt.

An Stelle der schwer von gleichmässiger Zusammensetzung zu erhaltenden Oxalsäure sind, wie in der Alkalimetrie erwähnt, die verschiedensten Salze derselben vorgeschlagen worden. Ulbricht und Meissl[1]) verwenden das sogenannte Kaliumtetraoxalat und benutzen dieselben eine Lösung von 0,635 : 100, welche sterilisirt, sich mindestens 14 Tage halten soll. Auch Meineke[2]) verwendet das Salz und erhält damit befriedigende Resultate. Sörensen[3]) empfiehlt das ebenfalls schon erwähnte Natriumoxalat und erhält Volhard damit gute Resultate. Er beklagt nur die Unbeständigkeit der Lösung, ein Uebelstand, der sich doch wohl nach Riegler's Angaben durch Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls beseitigen liesse.

Gräger[4]) verwendet Ferrooxalat, nachdem es ihm nicht gelingen wollte, ein völlig oxydfreies Eisenammondoppelsalz zu erhalten, wie er auch die Oxalsäure wegen ihres stets wechselnden Wassergehalts nicht für ganz zuverlässig hält.

Zur Darstellung soll man nach dem Verfasser nicht Lösungen von Ferrosulfat und Ammonoxalat auf einander einwirken lassen, weil der Niederschlag einen Theil der Basis mit niederreisst, sondern hierzu direct Oxalsäurelösungen verwenden. Das Salz kann bei 100 ^{0} getrocknet werden, erweist sich als wenig hygroskopisch und ist absolut eisenoxydfrei. Der einzige Uebelstand ist sein niederes Aequivalentgewicht (60). Trotz seiner Schwerlöslichkeit reducirt es Chamäleon in schwefelsaurer Lösung glatt.

---

1) Diese Zeitschrift **26**, 350.
2) Chemiker-Zeitung 1895. No. 6.
3) Diese Zeitschrift **36**, 639.
4) Diese Zeitschrift **6**, 209.

Bleioxalat bringt Stolba[1]) in Vorschlag. »Zu dessen Herstellung löst man essigsaures Bleioxyd in Wasser, säuert mit Essigsäure an, kocht mit etwas metallischem Blei, um Spuren von Kupfer und Silber niederzuschlagen, und fällt mit Oxalsäure im Ueberschuss. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, bei 120° getrocknet und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt.«

Verfasser erwähnt als Vorzüge dieses Salzes 1. dass es kein Wasser enthält, 2. seine geringe Hygroskopicität, 3. sein hohes Moleculargewicht.

Zur Titerstellung löst man eine genau gewogene Menge des Salzes in Wasser, gibt genügend Schwefelsäure zu, wodurch Bleisulfat sich abscheidet und freie Oxalsäure entsteht. Man erwärmt und titrirt mit Chamäleon bis zur blass röthlichen Färbung.

Eine weitere von Mohr empfohlene Urtitersubstanz ist das metallische Eisen und verwende man davon einen dünnen, möglichst biegsamen, rostfreien Binde- oder Blumendraht, oder nach Schöne[2]) dünnen Klavierdraht. Man wiegt sich von demselben nach Mohr's Angaben zweckmässig Stückchen von 0,1—0,3 *g* ab, wovon man sich einen grösseren Vorrath möglichst gleich grosser Stückchen in einem Glase über Aetzkalk aufbewahrt. Zur Titerstellung löst man ein solches Stückchen in verdünnter Schwefelsäure in einem mit geeignetem Verschluss versehenen Kölbchen, verdünnt mit ausgekochtem Wasser und titrirt mit Permanganat bis zur blass rosarothen Farbe. Ein nach längerem Stehen auftretendes Nachbleichen ist nicht zu beachten, da dies nach Volhard[3]) auf einer Reduction der Uebermangansäure durch das in Lösung befindliche Manganoxydulsalz herrührt.

Als zweckentsprechender Verschluss dient entweder ein Bunsenventil oder die von Fresenius[4]) angegebene Einrichtung, wobei man nach Jahoda in das zweite Kölbchen nicht bloss Wasser, sondern eine Lösung von Bicarbonat hineinbringt, wodurch ein langsames Nachfliessen und ganz allmähliches Aufhören des Zuflusses bewirkt wird.

Da jedoch der zur Verwendung kommende Blumendraht als Verunreinigungen C, Mn, Cu und so weiter einschliesst und nach Blodget

[1]) The Analyst 1879, S. 70; diese Zeitschrift **18**, 600.
[2]) Diese Zeitschrift **18**, 137.
[3]) Liebig's Annalen **198**. 338.
[4]) Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 275.

Britton[1]) höchstens 98—99 % metallisches Eisen enthält, und weil die aus demselben entwickelten Kohlenwasserstoffe ebenfalls Permanganat reduciren, so muss man entweder in einer grösseren Portion desselben den Eisengehalt zuvor bestimmen, oder man geht besser bei genauen Bestimmungen von chemisch reinem Eisen aus, welches man nach Classen[2]) auf folgende Weise herstellt:

»Man löst in einer tarirten Platinschale eine beliebige Menge Mohr'sches Salz, circa 1 *g*, in 25 *cc* Wasser auf, fügt eine Lösung von oxalsaurem Kali (1 Theil $C_2 O_4 K_2$ in 3 Theilen Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit gelbroth wird, und gibt dann unter Erwärmen noch 4—5 *g* Ammonoxalat zu, verdünnt mit 200—250 *cc* Wasser und scheidet das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 1—1,5 Ampère ab. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so wäscht man, ohne den Strom zu unterbrechen, zuerst mit destillirtem Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, trocknet entweder auf der Hand oder einige Minuten im Luftbade bei 80—100 °, bringt das Metall in der bedeckten Schale durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zufügen von concentrirter Schwefelsäure in Lösung und titrirt sofort mit Permanganat.«

Meineke[3]), der nach dieser Vorschrift arbeitete, setzt zur Auflösung des metallischen Eisens einige Stückchen chemisch reines Zink zu und löst bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure (3 Volumen concentrirte Säure auf 50 Wasser). Seine circa 2,5 *g* Eisen enthaltende Lösung verdünnt er auf 1 *l* und entnimmt 100 *cc* zur Titration. Diese wird nach Zusatz von 110 *cc* kalter verdünnter Schwefelsäure (10 Volumen Säure auf 100 *cc* Wasser) und 30 *cc* concentrirter Kaliumsulfatlösung mit Permanganat ausgeführt. Die für die zuzusetzenden Mengen Kaliumsulfat und Wasser verbrauchte Menge Permanganat wird zuerst bestimmt und später in Abzug gebracht.

Um das etwas umständliche Lösen des Eisendrahts zu umgehen, kann man sich des von Mohr zuerst angewandten Ferroammonsulfats, kurzweg des »Mohr'schen Salzes« bedienen.

Zu dessen Darstellung bereitet man sich nach Mohr zuerst reinen Eisenvitriol aus metallischem Eisen und verdünnter Schwefelsäure und ebenso schwefelsaures Ammon aus kohlensaurem Ammon

[1]) Chemiker-Zeitung 1882, S. 1189, aus The Eng. and Min. Journ. **33**, 228.
[2]) Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.
[3]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 6.

und Schwefelsäure. Nun löst man 138,71 Theile Eisenvitriol und 65,91 Theile Ammonsulfat jedes einzeln in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen auf 60—70 ° C. auf, giesst die klaren, eventuell filtrirten Lösungen in einer Porzellanschale zusammen und rührt bis zum Erkalten immerwährend um, wobei zur Vermeidung einer Oxydation einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird auf einem Glastrichter gesammelt und entweder trocken centrifugirt oder mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und endlich an einem mässig warmen Orte zwischen Filtrirpapier getrocknet. Dasselbe ist erst dann als trocken zu erachten, wenn es von einem trockenen Uhrglas ganz abläuft, ohne dass ein Körnchen daran hängen bleibt.

Volhard[1]) zieht das in grösseren Krystallen erhaltene Mohr'sche Salz dem gewöhnlich benutzten Krystallmehl vor.

Schöne[2]), welcher das Salz verwendet, reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur, er wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure, wo sie so lange verbleiben, bis sie eben aufhören, an einander oder an Papier zu haften, und lässt er sie dann noch einige Tage in einem gewöhnlichen Exsiccator stehen.

v. Jüptner[3]) findet jedoch, dass in selbst äusserlich gut aussehendem Mohr'schen Salz störende Mengen Eisenoxyd enthalten sein können, auch kann dasselbe durch Verwitterung gelitten haben, weshalb er eine gewichtsanalytische Controle für unerlässlich hält. Das Salz enthalte 14,28 % Fe.

Nach Pawolleck[4]) sollen sich Lösungen des Salzes gut halten, sofern man die Auflösung durch einen kräftigen Strom von Kohlensäure bewirkt und die Vorrathsflasche mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung bringt. Eine von ihm in grösseren Mengen bereitete Auflösung des Salzes hatte nach 5 Monaten ihren Titer kaum merklich verändert.

Lehnkering[5]) benutzt 2 Lösungen von Mohr'schem Salz. No. 1 enthält 280 *g*, No. 2 336 *g* des Salzes, in je 4 *l* schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst.

---

[1]) Liebig's Annalen **198**, 338; diese Zeitschrift **20**, 273.

[2]) Diese Zeitschrift **18**, 136.

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 680.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3008; diese Zeitschrift **24**, 88.

[5]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 459; diese Zeitschrift **39**, 325.

50 *cc* dieser Lösungen enthalten bei 15° 0,5, beziehungsweise 0,6 *g* Eisen, was auf gewichtsanalytischem und elektrolytischem Wege, sowie mit Permanganat, das auf reinstes Tetraoxalat eingestellt ist, controlirt wurde.

Verwendet man das Salz zur Titerstellung, so löst man eine genau gewogene Menge desselben in 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) gibt 100 *cc* ausgekochtes Wasser zu und titrirt mit Permanganat bis zur blass röthlichen Färbung.

10 *cc* empirische Permanganatlösung = 0,7007 *g* Mohr'schen Salzes
10 *cc* $^1/_{10}$ N. « « = 0,3924 *g* « « .

Biltz[1]) verwendet, wie bereits Gräger[2]) vorgeschlagen, an Stelle von Eisenoxydulammonsulfat Eisenoxydulnatriumsulfat ($Na_2SO_4 FeSO_4, 4H_2O$). Dasselbe besitzt nach ihm den Vortheil, dass es luftbeständig ist und sich bei 100° trocknen lässt.

Die Darstellung ist folgende:

»Man löst krystallisirten Eisenvitriol in seinem gleichen Gewicht Wasser heiss auf und schüttet sein Aequivalent krystallisirtes Natriumsulfat hinzu (auf 88,8 Ferrosulfat also 100 Theile Natriumsulfat). Hierauf bringt man das ganze zum Kochen und lässt nun bei gelindem Kochen und fortwährendem Rühren eindampfen. Bald wird sich das Doppelsalz krystallinisch ausscheiden und bei fortdauerndem Kochen an Menge zunehmen. Man dampft indessen nur so weit ab, bis noch ziemlich viel Flüssigkeit vorhanden ist, nimmt vom Feuer und rührt bis zum Erkalten. Sodann giesst man die Flüssigkeit ab, bringt auf einen Trichter, saugt die Lauge ab und wäscht mit etwas Wasser nach. Dann wird das möglichst trocken gesaugte Krystallmehl erst in warmer Stubenluft und darauf auf dem Wasserbade vollständig ausgetrocknet. Man erhält so ein sandig krystallinisches Pulver von weisser Farbe mit einem Stich in's Bläuliche. Ist der Eisenvitriol nicht gut erhalten, so setzt man zweckmässig beim Eindampfen etwas schweflige Säure zu. Das Salz kann vor Verwendung jederzeit bei 100° getrocknet werden.«

W. F. Gintl[3]) bestimmt nach dem Verfahren von E. de Haën[4]) den Titer einer Chamäleonlösung mit Ferrocyankalium. Er reinigt das

---

[1]) Diese Zeitschrift **18**, 124.
[2]) Jahrbuch f. Pharm. 1872, S. 129.
[3]) Diese Zeitschrift **6**, 446.
[4]) Annalen **90**, 160.

käufliche Salz durch sechsmaliges Umkrystallisiren, wiederholtes partielles Ausfällen mit Alkohol, krystallisirt zuletzt nochmals aus Wasser um, zerreibt die Krystalle, presst zwischen Fliesspapier und lässt sie lufttrocken werden. Das so erhaltene Salz ist beständig und eignet sich besonders wegen seines hohen Moleculargewichts als Titersubstanz.

Zur Einstellung stellt man sich entweder eine Lösung des Salzes (10 : 100) her oder besser man wiegt sich 0,1 *g* des trockenen Salzes kb, löst in einer Porzellanschale in 100—200 *cc* destillirtem Wasser, säuert mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an und setzt so lange Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit einen röthlichen Farbenton angenommen hat. Der Endpunkt ist jedoch nach Mohr schwierig zu erkennen, da die gebildete Ferridcyankaliumlösung selbst eine gelbe Farbe hat und gegen Ende der Reaction sich eine uranglasähnliche Trübung bemerkbar macht. Gibt man aber eine Spur Ferrisalz als Indicator zu, so soll auch dieser Missstand aufgehoben werden.

Charlotte Roberts[1]) verwendet eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt. Die Lösung ist beständig. Sie reducirt eine bestimmte Menge derselben mit Zink, woraus sie durch Titration mit Permanganat den Titer berechnet. Volhard[2]) verwendet zum gleichen Zwecke Eisenammoniakalaun.

Chemisch reines Eisenoxyd will Wdowiszewski[3]) zur Einstellung verwendet wissen. Er stellt dasselbe wie folgt dar: »100 *g* Klavierdraht werden in 500 *cc* Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht gelöst, der Kohlenstoff abfiltrirt, das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade 5 mal mit je 10 *cc* Salpetersäure versetzt, die oxydirte Lösung zur Trockne verdampft, und bei 120 ⁰ getrocknet. Den Rückstand nimmt man mit 250 *cc* Salzsäure und 500 *cc* heissem Wasser auf, filtrirt von der Kieselsäure ab, dampft das Filtrat zur Syrupdicke ein, spült den Inhalt in ein 250 *cc*-Kölbchen mit Salzsäure und füllt damit auf. 50 *cc* dieser Lösung werden 3 mal mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung abdestillirt, der Rückstand gekocht und auf 1 *l* verdünnt. Je 250 *cc* werden mit Ammoniak gefällt, 10 mal decantirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag auf

---

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie **7**, 430; Am. Journ. Sc. (Sill) (3) **48**, 290.
2) Liebig's Annalen **198**, 333.
3) Chemiker-Zeitung 1901, Rpt. 246, Rft. aus Stahl u. Eisen **21**, 816 (1901).

dem Sandbade bei 150—200° getrocknet (nicht geglüht). Das erhaltene Oxyd wird gepulvert und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Um den Eisen-Gehalt kennen zu lernen, muss eine besondere Probe durch Glühen bestimmt werden.

Als weitere Titersubstanz empfiehlt Erlenmeyer[1]) das Schwefelcyanblei oder eine mit Silbernitratlösung titrirte Rhodanammoniumlösung, indem nämlich die Rhodanwasserstoffsäure durch Permanganat zu Schwefelsäure und Blausäure oxydirt werde nach der Formel:

$$2\,CNSH + 6\,O = 2\,SO_3 + 2\,CNH.$$

1 *cc* einer $^1/_{10}$ Normal-Lösung verbraucht daher $3 \times 0{,}0016 = 4{,}8$ *mg* Sauerstoff, welche enthalten sind in 0,6 *cc* einer $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung.

Zur Titerstellung verwende man zweckmässig eine $^1/_{100}$ Normal-Rhodanlösung, verdünne die Probe reichlich mit Wasser, gebe Schwefelsäure zu und titrire mit Permanganat zu Ende.

Volhard[2]) erhält jedoch bei seinen Versuchen mit dieser Methode keine scharfen Resultate.

Morse und Chambers[3]) benutzen Wasserstoffsuperoxydlösung zur Titerstellung des Permanganats. Sie verfahren hierbei so, dass sie zu einer abgemessenen, ihrem Gehalt nach bekannten Menge Schwefelsäure neutrales Wasserstoffsuperoxyd zufliessen lassen, bis nach jedesmaligem Entfärben auf Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat circa 50 *cc* des letzteren verbraucht sind. Zum Schlusse wird die nicht verbrauchte Schwefelsäure mit einer Normal-Lauge zurückgemessen unter Verwendung von Lackmus als Indicator.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\,MnO_4K + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O.$$

Es entsprechen also zum Beispiel 50 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung, enthaltend 0,15815 *g* MnO_4K nach Formel:

$$2\,MnO_4K : 3\,SO_4H_2\ (316{,}3 : 294{,}24) = 0{,}15815\ x.$$

$$x = 0{,}14712\ g\ \text{Schwefelsäure}.$$

Gab man also 50 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zu und verbrauchte zum Zurücktitriren 20 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Lauge, so waren für das Permanganat $30 \times 0{,}0049 = 0{,}14712\,g$ verbraucht, das heisst, genau die oben einer $^1/_{10}$-Normal-Lösung entsprechende Menge.

---

1) Diese Zeitschrift **18**, 291.

2) Diese Zeitschrift **20**, 274.

3) American chemical Journal 18, 236; diese Zeitschrift **37**, 183.

Volhard[1]) erhält ferner mit reinem Manganosalz als Titersubstanz gute Resultate, nur hält er die Herstellung für umständlich. Kessler[2]) benutzt zum gleichen Zweck ein durch Glühen von Manganammonphosphat erhaltenes Pyrophosphat, das er in Salzsäure löst.

Dagegen gibt Volhard[3]) der jodometrischen Methode entschieden den Vorzug. Zur Ausführung derselben lässt er 20 *cc* Permanganatlösung zu einer Lösung von 10 *cc* 5 procentiger Jodkaliumlösung, welche mit ungefähr 5 *cc* reiner chlorfreier Salzsäure angesäuert ist, unter Umschütteln einfliessen, verdünnt auf 150—200 *cc*, wobei eine klare dunkelbraune Lösung entstehen soll, und titrirt nun das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat.

Nach Formel:

$$MnO_4K + 5\,KJ + 8\,HCl = MnCl_2 + 6\,KCl + 4\,H_2O + 5\,J$$

entspricht:

1 *cc* $^1/_{10}$Normal-Thiosulfat 0,012685 *g* J = 0,003163 MnO_4K = 0,0008 O.

Das zur Titerstellung gelangende Permanganat muss chloratfrei sein, was durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht zu erreichen ist. Zur Prüfung desselben verfährt man am besten nach Volhard[4]), indem man einige Gramme desselben im Platintiegel erhitzt und nach und nach einige Paraffinstückchen zugibt. Sobald kein Verglimmen mehr stattfindet, zieht man mit Wasser aus und prüft nun mit Silbernitrat.

Volhard gibt eine Tabelle an, in welcher er einige Titerstellungen nach verschiedenen Methoden mit einander vergleicht. Seine hierzu benutzte Permanganatlösung war nicht ganz $^1/_{10}$normal und geben die angeführten Zahlen das Volum einer $^1/_{10}$Normal-Lösung an, welches nach dem jeweiligen Versuchsergebniss äquivalent ist der angewandten Chamäleonlösung.

Eisendoppelsalz, Pulver frisch . .	= 0,991
« Krystalle klar, alt .	= 0,984
« Darstellung alt . .	= 0,988
Oxalsaures Natron	= 0,982
« «	= 0,980
Eisenammoniakalaun (mit Zink reducirt)	= 0,982
Eisendraht	= 0,981

1) Diese Zeitschrift **20**, 274.
2) Diese Zeitschrift **18**, 8.
3) Liebig's Annalen **198**, 333; diese Zeitschrift **20**, 274.
4) Liebig's Annalen **198**, 318.

Unterschwefligsaures Natron . . . = 0,980
« « . . . = 0,980
« « . . . = 0,980
« « . . . = 0,979
Manganvitriollösung . . . . . . = 0,989
« . . . . . . = 0,984.

Er erhält also gut übereinstimmende Zahlen bei: Natriumoxalat, Eisenammoniakalaun, Eisendraht und Natriumthiosulfat.

Meineke[1]) bedient sich ebenfalls dieser Methode und stellt seine Thiosulfatlösung zu diesem Zwecke gegen Kaliumbijodat ein. Er verwendet hierzu wiederum eine 50 *cc* einer $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung entsprechende Menge Bijodat, also nach den Formeln:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 10\,KJ + 14\,HCl = 10\,J + 12\,KCl + 2\,Mn\,Cl_2$$

$$KHJ_2O_6 + 10\,KJ + 11\,HCl = 12\,J + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

$$\frac{38{,}886}{12 \times 20} \times \frac{10}{12} = 0{,}1349\,g \text{ Kaliumbijodat.}$$

v. Jüptner[2]) führt die Titerstellung gasvolumetrisch nach Lunge aus, indem er den bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entwickelten Sauerstoff im Nitrometer misst, während Vanino[3]) in saurer Lösung arbeitet und das Gas im Azotometer auffängt. Man vergleiche die ausführliche Abhandlung nebst beigegebenen Tabellen zur Umrechnung des Sauerstoffs.

Will man mit Kaliumpermanganat nach Feldhaus[4]) die salpetrige Säure bestimmen, so verwendet man am besten eine gegen Silbernitrit eingestellte Lösung. Man stellt sich das Salz selbst her, indem man nach Mohr eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit mit einer Lösung von Silbernitrat fällt und das abgeschiedene Salz aus möglichst wenig heissem Wasser einige Male umkrystallisirt.

Zur Titerstellung wiegt man bestimmte Mengen desselben ab, löst in einer ziemlichen Menge Wasser, für 0,15 *g* zum Beispiel in 200 *cc*, und säuert anfangs schwach an, erst gegen Ende der Titration stärker. Das Ausbleichen dauert hierbei länger als beim Eisenoxydul und braucht das Nachbleichen oft $^1/_2$ Stunde Zeit.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 7.

[2]) Oesterreichische Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen **44**, 371; Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, Heft 1.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 80; diese Zeitschrift **30**, 222.

[4]) Diese Zeitschrift **1**, 426.

$$0{,}4047\ g\ AgNO_2 = 0{,}1\ g\ N_2O_3$$
$$0{,}1\ g\ AgNO_2 = 0{,}0247\ N_2O_3$$
$$1\ cc\ {}^1/_{10}\ KMnO_4 = 0{,}001902\ N_2O_3.$$

Das bereits verschiedentlich erwähnte Wasserstoffsuperoxyd wird von Baumann[1]) zur maassanalytischen Bestimmung von Braunstein benutzt. Zur Einstellung dieser Maassflüssigkeit verwendet man am besten Permanganatlösung, mit Hülfe welcher man zuerst den Gehalt von 2—3 *cc* einer 2—3 procentigen Handelslösung feststellt, indem man einfach die abgemessene Menge in einem Becherglas mit 25 *cc* verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt und mit eingestelltem Permanganat bis zur Entfärbung titrirt. Kennt man so den Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds, so verdünnt man dasselbe so weit mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), dass gleiche Volumina beider Lösungen sich sättigen.

Jodometrische Maassflüssigkeiten.

Entsprechend der Grundlage der Jodometrie, die bekanntlich auf folgender Gleichung beruht:

$$2\ Na_2S_2O_3 + 2\ J = Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ$$

bedienen wir uns zu deren Ausführung zweier Maassflüssigkeiten, einer Jod- und einer Thiosulfatlösung.

Zur Bereitung der meist üblichen ${}^1/_{10}$-Normal-Jodlösung werden 12,685 *g* reinstes, trockenes Jod mittelst 40 *g* reinsten Jodkaliums zum Liter gelöst. Hat man nur reine Ausgangsmaterialien verwendet, so kann eine solche Lösung direct als Normallösung gelten.

Ueber die Herstelluug eines für diese Zwecke geeigneten, genügend reinen Jods hat Meineke[2]) eingehend berichtet und entnehmen wir aus seiner Abhandlung folgende 2 Darstellungsweisen:

Nach seiner ersten Methode scheidet er das Jod aus einer Jodjodkaliumlösung ab. Er sättigt eine Lösung von Jodkalium in gleichen Gewichtstheilen Wasser mit gepulvertem Jod, dessen qualitative Prüfung[3]) Chlor und Brom in äusserst geringen Mengen, Cyan gar nicht erkennen lässt, und versetzt nun mit Wasser, bis ein geringer Theil des gelösten Jods ausfällt. Nach 24 stündigem Stehen wird decantirt und der klaren Lösung wieder so viel Wasser zugesetzt, dass auch jetzt nur ein Theil

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 73; diese Zeitschrift **30**, 223.
[2]) Chemiker-Zeitung 1892, No. 67; diese Zeitschrift **32**, 462.
[3]) Vergl. Krauch, Prfg. chem. Reagentien.

des fällbaren Jods niedergeschlagen wird. Dasselbe wird ausgewaschen, in einer frisch ausgeglühten Porzellanschale neben Calciumnitrat getrocknet und nun in einer Schale, welcher ein Uhrglas aufgeschliffen ist, mit Baryumoxyd gemischt sublimirt. Die Sublimation wird nochmals mit Baryumoxyd ausgeführt und 2 mal ohne Zuschlag wiederholt.

Nach seiner anderen Methode, welche auf der Oxydation von Jodkalium, beziehungsweise von Jodwasserstoffsäure beruht, verfährt er folgendermaassen. In eine Lösung von 25 *g* mehrmals umkrystallisirten jodsauren Kaliums und 25 *g* reinsten Jodkaliums wird verdünnte Schwefelsäure eingegossen, so lange noch ein Niederschlag sich abscheidet, wobei ein Ueberschuss von Säure nichts ausmacht. Das Jod fällt in schweren Flocken nieder, die sich schnell zu Boden setzen und welche man durch Decantiren mit gewöhnlichem Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorbaryumreaction auswäscht. Man saugt ab und trocknet auf einem Thonteller über Schwefelsäure. Nach 8 Tagen sublimirt man 2 mal mit und 2 mal ohne Baryumoxyd. Diese Methode liefert in jedem Falle ein reines Präparat und ist bequemer und ökonomischer als die erstgenannte.

Was die Feuchtigkeitsaufnahme beim Abwiegen eines so hergestellten Jods betrifft, so erfahren wir darüber von Meineke[1]), dass dieselbe sehr gering ist, und dass gut trockenes Jod in gut verschlossenem Glase über Schwefelsäure aufbewahrt, sich nicht verändert. Nur ist, wie ja auch Topf[2]) angibt, Staub peinlichst ferne zu halten, weil dieser das Schmierigwerden bedingt.

Payne[3]) berücksichtigt folgende Gleichung:

$$2\,MnO_4K + 10\,KJ = 10\,J + 2\,MnO + 6\,K_2O$$

und stellt sich auf einfache Weise eine Jodlösung her, indem er 10 *g* Jodkalium in einer Literflasche in wenig Wasser löst, 10—15 *cc* verdünnte Schwefelsäure zugibt und nun aus einer Bürette die eben genügende Menge Permanganatlösung zufliessen lässt. Nach einiger Zeit klärt sich die Lösung und wird dieselbe, nachdem man sie zum Liter verdünnt, gegen Thiosulfat eingestellt.

Das zur Auflösung des abgewogenen Jods dienende Jodkalium sei möglichst jodsäurefrei. Es gebe die mit ausgekochtem und wieder er-

---

1) Chemiker-Zeitung 1892, No. 63; diese Zeitschrift **32**, 464.

2) Diese Zeitschrift **26**, 137 ff.

3) Journal of an. and appl. chimist. **6**, 181; diese Zeitschrift **33**, 457.

kaltetem Wasser bereitete Lösung (1 : 20) beim alsbaldigen Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure nicht sofort eine Blaufärbung. Bei dieser Probe ist nach Mühe[1]) auf Verwendung einer reinen Schwefelsäure, auf sorgfältig ausgekochtes destillirtes Wasser und auf eine gute Stärkelösung Bedacht zu nehmen. Nach Fresenius kann man die Prüfung auch so ausführen, dass man eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure einträgt oder nach Biltz[2]) eine Jodkaliumlösung (1 : 20) mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wobei nicht die leiseste Gelbfärbung auftreten darf.

Die $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung bereite man durch Auflösen von 24,832 *g* ganz reinem Natriumthiosulfat oder bei nachheriger Einstellung unter Verwendung von 25—28 *g* eines weniger reinen Salzes. Hat man reines Salz angewandt, so kann auch diese Lösung direct als Normallösung verwendet werden, wie dies bereits von Fleischer[3]) vorgeschlagen wurde. Meineke[4]) erhält solch' reines 100 procentiges, der Formel $Na_2S_2O_3$ mit $5\,H_2O$ entsprechendes Salz, indem er dasselbe nochmals umkrystallisirt, die Krystalle zerreibt, mit absolutem Alkohol behandelt, absaugt und den Alkohol endlich mit Aether verdrängt. Blosses Zerreiben und Trocknen zwischen Fliesspapier zur Entfernung der Feuchtigkeit führt nicht zum Ziele. Topf[5]) verwendet wasserfreies Thiosulfat, das vor Gebrauch einige Tage im Exsiccator liegen muss. Dasselbe ist jedoch stark hygroskopisch.

Das zur Verwendung gelangende Thiosulfat genügt nach Topf, wenn es sich ohne Trübung in Wasser löst, mit Chlorbaryum keine Trübung gibt (Carbonat, Sulfat, Sulfit) und mit Phenolphtaleïn sich nicht oder nur wenig röthet. Nach Salzer[6]) ist das Salz nur dann verwendungsfähig, wenn es keine anderen ungesättigten Säuren des Schwefels enthält und nebenbei frei ist von Calciumsalzen, Sulfiden und Chloriden. Zur Prüfung auf diese ungesättigten Säuren wird die Lösung des Salzes mit einer reinen Jodjodkaliumlösung (zwecks Oxydation) bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt und soll dieselbe nach Zugabe von

---

[1]) Pharm. Centralhalle **27**, 55,
[2]) Notizen z. Ph. Germ. S. 154.
[3]) Vergl. Titrirmethode von Dr. Fleischer, Leipzig 1871, S. 67.
[4]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 33.
[5]) Diese Zeitschrift **26**, 140.
[6]) Diese Zeitschrift **31**, 376.

Chlorbaryum selbst nach 24stündigem Stehen keine Sulfatfällung erkennen lassen.

Die Aufbewahrung der Jod-, sowie der Thiosulfatlösung geschehe an einem vor Licht geschützten Orte am besten in braunem Glase. Letztere Lösung bereite man nach Topf (l. c.) mit kohlensäurefreiem, ausgekochtem, destillirtem Wasser und halte auch bei der Aufbewahrung die Kohlensäure möglichst fern.

Die Haltbarkeit der Thiosulfat-Lösung soll durch Zusatz geringer Mengen Kaliumcarbonat (eine Messerspitze pro Liter) günstig beeinflusst werden, während ein Zusatz von Ammoncarbonat, wie dies Mohr vorgeschlagen, nicht zu empfehlen ist. Bornträger will das Gleiche durch Zusatz einer Messerspitze voll Salicylsäure zu einem Liter Lösung erreichen. Lonnes[1]) jedoch hält auch dies nicht für nothwendig, sofern die Lösung mit reinem, durch gestörte Krystallisation hergestelltem Thiosulfat bereitet wurde. Auch Treadwell gibt an, dass man zur Auflösung selbst kohlensäurehaltiges Wasser verwenden kann, sofern man nur die Lösung zuvor eine Woche stehen lässt, wobei sich durch Einwirkung der Kohlensäure Schwefel ausscheide, und die Lösung dann sich ohne Veränderung halte.

Ueber die weiteren, zur Jodometrie benutzten Flüssigkeiten wäre Folgendes zu erwähnen:

Die Jodkaliumlösung wird zumeist in 10 procentiger Stärke vorräthig gehalten. Man verwende ein möglichst jodsäurefreies Salz und bewahre die Lösung vor Luft und Licht geschützt auf. Sollte dieselbe durch kleine Mengen ausgeschiedenen Jods gelblich gefärbt erscheinen, so kann dieselbe nach Fessel[2]) durch eine Spur Thiosulfat wieder gebrauchsfertig gemacht werden.

Die Stärkelösung, welche als Indicator verwendet wird, kann man nach Zulkowsky's[3]) Angaben bereiten, indem man 1 *kg* concentrirtes Glycerin mit 60 *g* Kartoffelstärke $^1/_2$ Stunde auf 190° erhitzt, vortheilhaft nach Topf[4]) mit 1—2 Volumen 10—20 procentiger Kochsalzlösung verdünnt und nach dem Absitzen filtrirt. Sobald die geringste Trübung in der Lösung bemerkbar wird, muss dieselbe wieder filtrirt werden, und setze man jeder Titration die gleiche Menge, je 1 *cc* zu.

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 425.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **23**, 67; diese Zeitschrift **38**, 451.
[3]) Diese Zeitschrift **21**, 578; **26**, 138; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 1395.
[4]) Diese Zeitschrift **26**, 138.

Julius Wagner[1]) verwendet 2procentige Lösungen einer von der Firma Carl Conrad in Kyritz aus gewöhnlicher Stärke hergestellten, raffinirten, beziehungsweise löslichen Ozonstärke. Er reibt dieselbe mit kaltem Wasser an und giesst unter Umrühren in siedendes Wasser. Um die Hydrolysirung der Stärke möglichst zu verhindern, wird die Lösung rasch abgekühlt und nach dem Absitzen filtrirt.

Jodzinkstärkelösungen, die in 0,4procentiger Lösung in guter Qualität käuflich sind, geben nach ihm ebenfalls befriedigende Resultate.

Als Conservirungsmittel der Stärkelösung ist nach Mohr ein Zusatz von geringen Mengen Salicylsäure empfehlenswerth.

Nach Mutnianski[2]) soll eine Lösung jahrelang haltbar sein, wenn man 5 *g* Kartoffelstärke und 0,01 Merkurijodid in einem Mörser zerreibt, in ein Liter siedendes Wasser giesst, 3 Minuten kocht und dann erkalten lässt. Die geklärte Lösung besitzt eine Empfindlichkeit gegen Jod von 1 : 3 500 000.

Jodometrische Urtitersubstanzen.

Zur Einstellung der Jodlösung kann man nun von der oben erwähnten, als normal angenommenen oder nach einem der weiter unten angegebenen Verfahren eingestellten Thiosulfatlösung ausgehen. Man misst 50 *cc* derselben ab, verdünnt auf 100 *cc* und titrirt mit der Jodlösung, indem man gegen Ende der Titration die Stärkelösung zugibt. Man verfahre nicht umgekehrt, da, wie auch Buchka[3]) angibt, das Auftreten der Blaufärbung leichter zu beobachten ist, als deren Verschwinden. Ferner nehme man die Titration nach Wagner[4]) am besten in verschlossenem Kolben vor, wie solche Sendtner[5]) zur Anwendung empfiehlt. Titrirt man im Becherglas, so ist unbedingt ein grosser Jodkaliumüberschuss erforderlich.

An Stelle einer Natriumthiosulfatlösung verwendet Mutnianski[6]) das betreffende Baryumsalz und benutzt davon eine $^{1}/_{100}$ Normallösung. Er erhält das Salz durch Vermischen heiss concentrirter Lösungen von 50 Theilen Natriumthiosulfat und 40 Theilen Chlorbaryum, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit lauem, dann mit

[1]) Diese Zeitschrift **38**, 456.
[2]) Diese Zeitschrift **36**, 220.
[3]) Buchka, Lehrbuch d. quant. Analyse.
[4]) Diese Zeitschrift **38**, 454.
[5]) Vereinbarungen über Unteruchungen von Nahrungs- und Genussmittel Heft 1, S. 87.
[6]) Diese Zeitschrift **36**, 220.

kaltem Wasser, hierauf mit 95 procentigem Alkohol und zuletzt mit Aether. Auf Fliesspapier getrocknet ist das Salz schon nach 1 Stunde gebrauchsfertig. Verfasser stellt sich hiervon, ohne das Salz abzuwiegen, eine bei genau 17,5° gesättigte Lösung her, die ideal genau einer $^1/_{100}$ Normallösung entsprechen solle. Auch Plimton und Chorley[1]) ziehen das Baryumsalz wegen der grossen Beständigkeit seiner Lösungen dem Natriumsalz vor.

Nach Kalmann[2]) lässt sich zur Titerstellung der Jodlösung auch Natriumsulfit verwenden, indem man den frei werdenden Jodwasserstoff acidimetrisch mit $^1/_{10}$ Normallauge (Methylorange als Indicator) bestimmt. Die Titration soll in nicht zu verdünnten Lösungen vorgenommen werden und das verwendete Natriumsulfit frei von Carbonat und Thiosulfat sein.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Weiterhin kann zum gleichen Zwecke die arsenige Säure Verwendung finden, da nach der Formel:

$$As_2O_3 + 4J + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ$$

ein Molecül derselben durch 4 Atome Jod zu Arsensäure oxydirt wird.

Man bereitet hiervon zumeist eine $^1/_{10}$ Normallösung, indem man 4,95 *g* reinstes, aus Salzsäure umkrystallisirtes, bei 100° getrocknetes Arsenigsäureanhydrid verwendet. Dasselbe soll keine Spur von Schwefelverbindungen enthalten, da dieselben in Folge allmählicher Oxydation der gebildeten Sulfosalze den Gehalt der Lösung beeinflussen. Ebenso müssen die zur Verwendung kommenden Alkalien völlig frei sein von denselben.

Man bereitet die Lösung, indem man das abgewogene Anhydrid in einer kleinen Kochflasche mit 5—10 *g* doppeltkohlensaurem Kali und 200 *cc* Wasser digerirt, bis sich der grösste Theil gelöst hat. Die klare Flüssigkeit wird in eine Literflasche abgegossen, der Rest unter Zugabe kleiner Mengen Bicarbonat in Lösung gebracht, alles vereinigt und unter Zusatz von 20—25 *g* Bicarbonat zum Liter verdünnt.

Schmid[3]) verwendet reines Natriumbicarbonat, löst die arsenige Säure in 100 *cc* Wasser unter Zusatz von 20—25 *g* Bicarbonat unter Erwärmen und füllt nach dem Erkalten zum Liter auf.

---

[1]) Journal of the chemical Society **67**, 315.

[2]) Diese Zeitschrift **26**, 727; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 728; **20**, 568.

[3]) Schmid, Lehrbuch d. pharmac. Chemie.

Zur Einstellung misst man 10—20 *cc* der Lösung ab, verdünnt mit einer ziemlichen Menge Wasser, gibt vortheilhaft etwas überschüssiges Ammoncarbonat zu und titrirt bis zur schwach lichtblauen Färbung, indem man erst gegen Ende der Titration die Stärkelösung zufügt.

Bialobrzki[1]) empfiehlt eine saure Lösung von arseniger Säure. Er löst die Säure durch Kochen mit Ammonacetat (auf 7 *g* Säure 70 *g* Ammonacetat) in 300 *cc* Wasser und füllt nach dem Erkalten zum Liter auf.

Bobierre[2]) zieht arsenigsaures Natron vor. Als Indicator verwendet er nicht Stärke, sondern Benzin, welches das überschüssige Jod mit rother Farbe aufnimmt.

Wie bereits in der Alkalimetrie angegeben, benutzt Baumann[3]) mit gutem Erfolg das gasvolumetrische Verfahren zur Einstellung einer Lauge und so auch umgekehrt zur Titerstellung der Jodlösung.

Die Reactionsgleichung hierfür lautet:

$$J_2 + K_2O = JOK + KJ$$
$$JOK + KJ + H_2O_2 = 2\,KJ + H_2O + O_2.$$

Er verwendet zur Ausführung 40—50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung, bringt diese in das Entwickelungsgefäss des Knop-Wagner'schen Azotometers[4]) und lässt nun zunächst 5 *cc* 2 procentiges Wasserstoffsuperoxyd und hierauf 10 *cc* Kalihydratlösung (1 : 2) einfliessen. Nachdem das Entwickelungsgefäss verschlossen, wird genau nach den Angaben des Verfassers weiter gearbeitet. Man vergleiche die Originalabhandlung. Das erhaltene Gasvolumen wird auf 0° und 760 *mm* reducirt und durch Multiplication des erhaltenen Products mit 11,33 das Gewicht des Jodes in Milligrammen erhalten, da 1 *cc* O bei 0° und 760 *mm* Druck 11,33 *mg* Jod entspricht (Jod = 126,54).

Wohl etwas häufiger wird der Fall eintreten, dass bei der Jodometrie von der Thiosulfatlösung ausgegangen wird, und haben wir zu deren Einstellung besonders scharfe und genaue Urtitersubstanzen.

Als erste derselben wäre das noch vielfach angewandte Kaliumdichromat zu erwähnen. Dasselbe wurde von Zulkowsky[5]) eingeführt.

---

[1]) Pharm. Zeitung f. Russland **35**, 785.
[2]) Journal de pharm. et de chimie **9**, 5; diese Zeitschrift **8**, 505.
[3]) Diese Zeitschrift **31**, 436.
[4]) Diese Zeitschrift **13**, 383; **15**, 250.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie **103**, 351; diese Zeitschrift **8**, 74.

Zur Reindarstellung desselben soll man das käufliche Salz 3 mal aus heissem Wasser umkrystallisiren, indem man jedesmal die heisse Lösung unter Umschütteln rasch abkühlt. Man saugt das erhaltene Krystallmehl ab, trocknet dasselbe zuerst auf dem Wasserbad und dann entweder in schmelzendem Dichromat oder besser nach Wagner[1]) im Trockenschrank bei 100 ⁰ völlig aus.

Kauft man das Salz, so ist dasselbe vor Allem auf einen Gehalt an Kaliumsulfat zu untersuchen, indem man die Lösung desselben mit Alkohol und Salzsäure reducirt und mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Man stellt sich hiervon eine Lösung her, und zwar entweder eine einer $^1/_{10}$ Jodlösung gleichwerthige von 4,9083 *g* pro Liter oder, was oftmals praktischer, eine solche, von welcher ein Cubikcentimeter 0,01 *g* Jod frei macht, zu welcher man 3,8690 *g* benöthigt. Zur Auflösung verwende man möglichst reines Wasser, halte von der Lösung Staub fern und bewahre dieselbe vor Licht geschützt.

Zu ihrer Einstellung bringt man nach Zimmermann's Angaben[2]) 30 *cc* Jodkaliumlösung (10 : 250) in ein Becherglas (besser nach Wagner (l. c.) in einen verschlossenen Kolben), säuert mit 4—5 *cc* concentrirter Salzsäure an und verdünnt mit 150—200 *cc* Wasser. Hierauf lässt man unter tüchtigem Umschütteln 20 *cc* Kaliumdichromatlösung zufliessen und titrirt nun mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwunden ist und so eine ganz schwach grünliche Flüssigkeit resultirt.

Schmid[3]) arbeitet hierbei in concentrirterer Lösung mit 1 *g* Jodkalium und Zugabe von verdünnter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz, da, wie bereits Casselmann[4]) und später Zulkowsky[5]) beobachtet haben, die Umsetzung zwischen Chromsäure and Jodwasserstoff nur in ganz concentrirten Lösungen quantitativ verläuft.

Nach den neuesten Untersuchungen Wagner's (l. c.) besitzt das Dichromat einen etwas grösseren Wirkungswerth als die übrigen

---

1) Diese Zeitschrift **38**, 455.
2) Zimmermann, Anleitung z. quant. chem. Analyse, München 1901.
3) Schmid, Lehrbuch d. pharm. Chemie.
4) Annalen f. Chem. u. Pharm. **96**, 129.
5) Journal f. prakt. Chemie 103, 351.

Oxydationsmittel. Verfasser führt dies auf eine katalytisch beschleunigende Wirkung der Chromsäure gegenüber Luftsauerstoff und Jodwasserstoffsäure zurück und beweist dies durch einen bei Abschluss von Luftsauerstoff ausgeführten Versuch. Wagner schlägt zur Einstellung einer $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung vor, eine Mischung von 20 *cc* $^1/_{20}$-Normal-Dichromatlösung, 20 *cc* $^2/_{10}$-Normal-Jodlösung und 10 *cc* Doppeltnormal-Salzsäure mit Thiosulfat zu titriren und hierbei das Atomgewicht des Chroms mit 51,85 in Rechnung zu bringen.

Léon Crismer[1]) verwendet an Stelle von Dichromat neutrales Kaliumchromat, was jedoch nach Wagner (l. c.) nicht so leicht rein erhalten werden kann. Zur Einstellung hiermit verfährt er folgendermaassen:

20 *cc* 10 procentige Jodkaliumlösung werden mit 10 *cc* Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert und 20 *cc* $^1/_{100}$-Normal-Kaliumchromatlösung zugegeben. Nun lässt man die einzustellende Thiosulfatlösung zufliessen, bis die anfangs rothe Farbe in grünlich gelb übergegangen ist, fügt 1 *cc* klare Stärkelösung zu und titrirt, bis die dunkelblaue Färbung in schwaches Azurblau umgeschlagen ist.

Riegler[2]) empfiehlt die bereits bei den acidimetrischen Urtitersubstanzen erwähnte Jodsäure. Er verwendet eine Lösung von 17,6 reiner, krystallisirter, über Schwefelsäure getrockneter Jodsäure im Liter = $^1/_{10}$ normal. Die Reaction verläuft bei Titration mit Thiosulfat in neutraler Lösung nach folgender Gleichung:

1. $6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O.$
2. $5\,NaJ + 6\,HJO_3 = 5\,NaJO_3 + 3\,H_2O + 3\,J_2,$

wobei also, sobald sämmtliche Thiosulfatlösung zersetzt ist, der erste im Ueberschuss zugegebene Tropfen Jodsäure Jod frei macht und die Stärke blau färbt

Claude Walker[3]), der die Riegler'sche Methode nachprüft, findet jedoch, dass erstens die im Handel befindliche Jodsäure wohl meist wegen Anhydridgehalts mehr Jod enthält, ein Uebelstand, der sich zwar durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren und endlich Trocknen über Schwefelsäure vermeiden lasse, jedoch sei zweitens die Reaction sehr von Zeit und Masse beeinflusst. Die Angaben Riegler's

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 642; diese Zeitschrift **25**, 553.
2) Diese Zeitschrift **35**, 305; **38**, 250.
3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **16**, 99; diese Zeitschrift **38**, 454.

betreffs guter Haltbarkeit der Lösung werden auch von Walker voll und ganz bestätigt.

Mehr empfehlenswerth scheint jedoch das Kaliumsalz der Jodsäure, neutrales jodsaures Kalium, Kaliumjodat zu sein, welches nach der Formel reagirt:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 5\,HJ + HJO_3$$
$$5\,HJ + HJO_3 = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Bei Verwendung von Schwefelsäure ist das Formelbild folgendes:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Topf[1]), Gröger[2]), Furry[3]), endlich Fessel[4]) und Wagner (l. c.) haben damit die verschiedensten Studien gemacht.

Ueber die Darstellung des Salzes erfahren wir von Gröger (l. c.), dass man dasselbe auf folgende Weise herstellen kann: »40 *g* reines Permanganat werden in 1 *l* heissem Wasser gelöst, mit 20 *g* Jodkalium versetzt, die Lösung auf dem Wasserbad 20—30 Minuten erhitzt und das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und bis auf 50 *cc* eingedampft. Die ausgeschiedenen körnigen Krystalle werden wiederholt mit starkem Alkohol gewaschen und endlich auf Filtrirpapier getrocknet«.

Fessel's Versuche mit dem Jodat waren folgende: Er prüfte den Einfluss von überschüssiger Säure, von Mangel und Ueberschuss an Jodid und Jodat, von Temperatur, Anwesenheit fremder Salze, Concentration und schliesslich von der Kohlensäure der Luft auf den Verlauf der Reaction. Auf Grund seiner Versuche kommt er zum Schlusse, dass vor Allem gut ausgekochtes Wasser zu denselben zu verwenden ist, da schon die geringsten Mengen Kohlensäure genügen, um aus der Jodid-Jodatlösung Jod frei zu machen. Jodid soll in genügender Menge vorhanden sein, zum mindesten so viel, um das ausgeschiedene Jod vollständig in Lösung zu halten (die Jodatmenge ist hinreichend, wenn bei einem weiteren Zusatz keine Nachbläuung mehr stattfindet). Verfasser empfiehlt für die Praxis gesättigte 4 procentige Jodat- und 10 procentige Jodidlösungen. Die Jodatlösung ist gut haltbar. Ueber die Jodidlösung wurde das

---

1) Diese Zeitschrift **26**, 139.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 353—385, 1894, S. 13; diese Zeitschrift **31**, 454.

3) American chemical Journal **6**, 341; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, Ref. **18**, 3, 126.

4) Zeitschrift f. anorg. Chemie **23**, 67; vergl. diese Zeitschrift **38**, 449.

Nähere oben schon erwähnt. Besonders ist auf eine sorgfältige Bereitung der Stärkelösung zu achten. Betreffs der bei den Versuchen einzuhaltenden Concentration bestätigt Verfasser im Grossen und Ganzen die Angaben Furry's[1]). Eine von demselben bei grosser Verdünnung der Reactionsflüssigkeit beobachtete Nachbläuung komme mehr vom Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure und einer durch die Verdünnung verursachten Reactionsverzögerung, weshalb bei verdünnteren Lösungen vor der Titration einige Zeit (bis 30 Minuten) zu warten sei und durch Umschütteln die Vollendung der Reaction beschleunigt werden müsse.

Aus Fessel's Versuchen bei Verwendung von $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung mögen folgende 3 Reihen die Genauigkeit der Methode darlegen:

Gehalt der Salzsäure	Gefunden	Gehalt der Thiosulfatlösung	Gefunden
0,723	0,773	0,566	0,571
0,139	0,142	0,370	0,372
0,816	0,816	0,603	0,608
3,624	3,626	0,149	0,156
		6,161	0,167.

Constanz des Wirkungswerthes:

1 *cc* $^1/_{10}$ HCl	1,05 *cc* $^1/_{10}$ Thiosulfat	1 *cc* H Cl entspricht	1,05 *cc*	Thiosulfat
2 « «	2,10 « «	« « «	1,05 «	«
4 « «	4,25 « «	« « «	1,063 «	«
5 « «	5,25 « «	« « «	1,05 «	«
6 « «	6,30 « «	« « «	1,05 «	«
7 « «	7,40 « «	« « «	1,057 «	«
10 « «	10,50 « «	« « «	1,05 «	«
20 « «	21,00 « «	« « «	1,05 «	«
25 « «	26,30 « «	« « «	1,052 «	«
50 « «	53,00 « «	« « «	1,06 «	«.

Die Empfindlichkeit der Endreaction ist so scharf, dass in einer Lösung von 100 *cc*, die je 5 *cc* Jodid-Jodatlösung enthält, 0,02 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, das heisst ein aus einer ausgezogenen Glasröhre einfallendes Tröpfchen, genügt, um eine deutliche Blaufärbung hervorzurufen.

[1]) American chemical Journal **6**, 341; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **18**, 3, 126.

Betreffs der Fehlergrenze gibt Wagner (l. c.) an, dass dieselbe bei der jodometrischen Methode höchstens 1 $^0/_{00}$ bei mindestens 3 Bestimmungen betragen dürfe.

Behufs Einstellung verfährt man so, dass man je 5 *cc* Jodid-Jodatlösung, das Jodat genau abgemessen (mit 100 *cc* ausgekochtem Wasser verdünnt), 5 *cc* verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (1 : 5) zugibt und nun mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung unter Zusatz von 1 *cc* Stärkelösung titrirt, bis die Blaufärbung eben verschwindet.

Nach Gröger[1]) kann man auch das Jodat, 0,15 *g*, genau abwiegen, in wenig Wasser lösen, ungefähr die 6fache Menge Jodkalium = 10 *cc* 10 procentige Jodkaliumlösung zugeben und nun durch überschüssige Salzsäure das Jod in Freiheit setzen. Im Uebrigen wird wie oben verfahren.

Perrin[2]) stellt eine $^1/_{20}$ Thiosulfatlösung wie folgt ein:

Er bringt in einen 250 *cc* fassenden, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kolben 2 *g* genau neutralisirtes Jodkalium, löst in 50 *cc* destillirtem Wasser und gibt etwas reines jodsaures Kalium zu. Alsdann gibt er 10 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zu und lässt nun Thiosulfatlösung einfliessen, bis das frei gewordene Jod umgesetzt ist, Stärke als Indicator benutzend. Bei Verwendung einer genau stimmenden $^1/_{10}$ Normalsäure muss er genau 20 *cc* $^1/_{20}$ Normal-Thiosulfatlösung verbrauchen.

In neuerer Zeit wird nun das von v. Than[3]) vorgeschlagene und bereits vielfach erwähnte saure jodsaure Kalium — das Kaliumbijodat — von Meineke[4]) warm empfohlen. Dasselbe reagirt nach der Formel:

$$KJO_3, HJO_3 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 12\,J.$$

Das Salz ist im Handel in vorzüglicher Reinheit zu haben (Merck, Darmstadt). Es soll frei sein von Monojodat und Trijodat, was durch eine Titration einmal mit, einmal ohne Säurezusatz leicht zu constatiren ist. Denn nach der Formel:

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & 5\,KHJ_2O_6 + 5\,KJ = 10\,KJO_3 + 5\,HJ \\ 2. & KHJ_2O_6 + 5\,HJ = KJO_3 + 6\,J + 3\,H_2O \end{array}\right\}$$
$$3.\quad 6\,KHJ_2O_6 + 5\,KJ = 11\,KJO_3 + 6\,J + 3\,H_2O$$

wird ohne Säurezusatz nur $^1/_{12}$ des abscheidbaren Jodes frei.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, 353 und 385; diese Zeischrift **31**, 454.

2) Monit. scient. 1901, 4. Ser. **15**, 244; Ref. Chemiker-Zeitung 1901. Rpt. 115.

3) Diese Zeitschrift **16**, 477.

4) Chemiker-Zeitung 1895, 6; diese Zeitschrift **35**, 338.

Hat man also, wie Meineke angibt, zum Beispiel bei vollständiger Zersetzung durch Säure 48,110 *cc* Thiosulfat verbraucht während ohne Säure 4,0085 *cc* erforderlich waren, so ergibt $\frac{48,110}{12}$ = 4,0091, eine Zahl, welche der berechneten fast genau entspricht.

Vorsichtshalber wäre das Salz ferner auf eine Verunreinigung mi Sulfat, was in einer mit Zink und Salzsäure reducirten Lösung mi Chlorbaryum erkannt wird, und auf Chloride und Nitrite zu prüfen.

Wagner (l. c.) führt die titrimetrische Prüfung des Salzes s aus, dass er das Salz nach dem Umkrystallisiren für sich und nac nochmaliger Krystallisation unter Zusatz von Jodsäure wieder titrirt wobei übereinstimmende Werthe erhalten werden müssen. Es werde so ebenfalls Trijodat oder Monojodat erkannt.

Um unreines Bijodat zu reinigen, verfährt man nach Meinek (l. c.) wie folgt: Man löst 200 *g* Bijodat bei Gegenwart von Monojoda unter Zugabe von 10 *g* Jodsäure in 1200 *cc* siedendem Wasser un kühlt unter Umrühren bis auf 50° ab, entfernt die Krystalle, saugt a und wäscht mit einer ziemlichen Menge kalten Wassers nach. Die Mutterlauge lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen und erhält aus ih ebenfalls noch ein reines Bijodat. Meineke erhielt so aus der erste Krystallisation $75^1/_2$ *g*, aus der zweiten 60 *g*, im Ganzen also 135 *g* reines Bijodat. Die Mutterlauge ergibt nach dem Abdampfen ei trijodathaltiges Präparat.

Das Trocknen des Präparates kann sowohl im Vacuum übe Schwefelsäure als auch bei Temperaturen von 100—110° ausgeführ werden. Letztere Operation hält jedoch Wagner (l. c.) für bedenklich

Zur Einstellung verwende man nach Meineke eine 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Bijodatlösung entsprechende Menge, also $\frac{38,886}{12 \times 20} = 0,1620\,g$. Man wäge aber genau, da bei den geringen Substanzmengen ei kleiner Wägefehler beträchtliche Differenzen verursachen würde. Ob man zur Zersetzung Salz- oder Schwefelsäure verwendet, ist nac Meineke gleichgültig. Man arbeite in folgenden Concentrationen 50 *cc* Bijodatlösung, 50 *cc* Wasser unter Zugabe von 3 *cc* Salzsäure vo 1,12 specifischem Gewicht oder 2 *cc* Schwefelsäure von 1,53 specifische Gewicht und titrire mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung wie üblich.

Nach Kratschmer[1]) ist auch bromsaures Natron zur Titerstellung geeignet. Verfasser erhält das Salz durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf heisse Natronlauge und bekommt bei geeigneter Concentration der sich abkühlenden Lösung stark glänzende, in Tetraëdern und deren Combinationen krystallisirende Krystalle. Dieselben enthalten kein Krystallwasser, sind leicht umzukrystallisiren und so von den Spuren Chlor, welche das zur Verwendung gelangende Brom, beziehungsweise die Natronlauge enthält, völlig zu befreien. Dieselben können, zu Pulver zerrieben, leicht ohne Zersetzung bei Temperaturen bis 180° getrocknet werden.

Das Salz macht aus Jodkalium, wenn solches im Ueberschuss, genau die seinem Sauerstoffgehalt entsprechende Menge Jod frei nach der Formel:

$$KBrO_3 + 6\,KJ + 6\,HCl = K\,Br + 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Die Lösung kann zwecks Einstellung, nachdem man zuvor eine genügende Menge Jodkalium zugegeben, mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure angesäuert werden.

Wagner (l. c,) findet das Natriumsalz weniger geeignet und gibt dem Kaliumsalz den Vorzug, weil es sich leichter umkrystallisiren und in kleinen Krystallen erhalten lasse. Auch könne das Salz leicht bei 110° getrocknet werden. Im Uebrigen zollt Wagner diesem Salz wie dem Bijodat nur lobende Anerkennung.

Soll die Thiosulfatlösung zur Titration von Kupfersalzen Verwendung finden, so muss dieselbe nach Low[2]) gegen eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalt eingestellt werden.

Die Umsetzung des Kupfersalzes erfolgt bekanntlich nach folgender Formel:

$$2\,Cu\,SO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,J + 2\,K_2SO_4.$$

Zur Einstellung bringt man etwa 0,2 *g* chemisch reines Kupfer in einen Kolben von 250 *cc*, löst in 4 *cc* concentrirter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf 1—2 *cc*, jedoch nicht so weit, dass sich basisches Salz ausscheiden kann, löst das rückständige Nitrat in 5 *cc* Wasser, gibt 5 *cc* concentrirtes Ammoniak zu und erhitzt noch 1 Minute lang zum Sieden, was niemals unterlassen werden darf. Nach dem Abkühlen gibt man 6 *cc* Eisessig zu, verdünnt mit 40 *cc* Wasser, löst

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 546.

[2]) Eng. and min. Journal 1895, S. 124; vergl. auch diese Zeitschrift **39**, 193.

unter Umschwenken 3 *g* Jodkalium darin auf und titrirt endlich da ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Verfasser bedient sich hierbei eine Thiosulfatlösung von 39 *g* im Liter (1 *cc* = 0,01 *g* Cu).

Unter die jodometrischen Maassflüssigkeiten wäre noch die Hübl sche Jodlösung zu rechnen, wie solche zur Reinheitsbestimmung de Fette Verwendung findet. Man bereitet dieselbe durch Auflösen vo 25 *g* Jod einerseits und 30 *g* Quecksilberchlorid andererseits in j 500 *cc* 95 procentigem, fuselfreiem Alkohol. Beide Lösungen werd getrennt aufbewahrt, und muss die Mischung derselben mindesten 48 Stunden vor Gebrauch stattfinden. Die Aufbewahrung der Lösunge geschehe am Besten im Dunkeln. Zur Einstellung wird zumeis Dichromatlösung verwendet und hierbei, wie bereits angegeben, ver fahren.[1])

Hieran anschliessend möge die bekanntlich meist jodometrisc controlirte Zinnchlorürlösung, wie solche zur maassanalytische Bestimmung der Eisenverbindungen Verwendung findet, ebenfalls ihre Platz haben.

Zur Herstellung der Maassflüssigkeit erhitzt man nach Ledebur[2] Bankazinn in einer alten Porzellanschale bis zum Schmelzen und zerreib die flüssige Masse mit einem Porzellanpistill, bis sie zu kleinen Körner erstarrt ist. Diese löst man in einer zur Lösung nicht vollständig aus reichenden Menge 25 procentiger Salzsäure unter Erwärmen auf un verdünnt alsdann die concentrirte Flüssigkeit mit ihrem neunfache Volumen Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure und 2 Theile Wasser)

Hat man krystallisirtes Zinnchlorür zur Verfügung, so löst man 25 desselben in 100 *cc* 25 procentiger Salzsäure und verdünnt zum Liter

Zwecks Aufbewahrung der Lösung bringt man die Standflasch am vortheilhaftesten auf geeignete Weise mit der Leuchtgasleitung i Verbindung oder schützt dieselbe durch Uebergiessen mit einer 1 *cm* hohen Schicht Vaselinöl oder Petroleum vor Einwirkung des Luft sauerstoffs.

Zur Titerstellung benutzt man eine Eisenchloridlösung von be stimmtem Gehalt. Man löst hierzu nach Classen (Ausgewählte Methode der analytischen Chemie 1901) 10,04 *g* Blumendraht, entsprechen

---

[1]) Vergleiche Näheres: Dingler's polyt. Journal **253**, 281; Dieterich Helfenberger Annalen 1891, S. 15; diese Zeitschrift **25**, 431; **32**, 627 Bremer, Forschungsberichte f. Nahrungsmittel I, 318.

[2]) Ledebur, Leitfaden f. Eisenhüttenlabor. 5. Aufl.

10 g metallischem Eisen in Salpetersäure und verdampft in einer Porzellanschale; der verbleibende Rückstand wird zur Zerstörung der Nitrate und des Kohlenstoffs weiter erhitzt und das nun restirende Eisenoxyd unter Erwärmen in Salzsäure gelöst, wiederholt zur Trockne verdampft und endlich in 40—50 *cc* concentrirter Salzsäure gelöst und zum Liter verdünnt.

Bei Behandlung des Metalles mit Salzsäure und nachheriger Oxydation mit chlorsaurem Kali sollen die letzten Spuren Chlor äusserst schwierig zu entfernen sein.

An Stelle des Metalls kann man auch die verschiedenen reinen Eisensalze, so zum Beispiel Mohr'sches Salz (70,025 $g = 10\,g$ Fe), benutzen und hierbei Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel verwenden, oder man kann Ferrooxalat (siehe oben) glühen und 14,284 g des daraus erhaltenen Eisenoxyds in Salzsäure lösen und zum Liter verdünnen. Ebenso könnte Eisenammoniakalaun Verwendung finden (86,086 g).

Zur Titerstellung bringt man nach Fresenius (Quant. Analyse, 6. Auflage, Band 1, S. 289), 2 *cc* Zinnchlorürlösung in ein Becherglas, verdünnt mit 5—10 *cc* Wasser, fügt Stärke zu und titrirt nun mit einer Jodlösung (10 : 1000) bis zur Blaufärbung. Kennt man so den Gehalt der Zinnchlorürlösung gegenüber der Jodlösung, so erhitzt man 50 *cc* Eisenchloridlösung nach Zusatz von etwas Salzsäure in einer Kochflasche zum Sieden, gibt sodann Zinnchlorürlösung, anfangs rascher, später langsamer zu, bis nach einiger Zeit Entfärbung erreicht ist. Man lässt abkühlen, setzt Stärke zu und titrirt endlich mit Jodlösung bis zur Blaufärbung.

Rechnet man nun die Cubikcentimeter Jodlösung nach dem oben ermittelten Verhältniss in Cubikcentimeter Zinnchlorür um und zieht diese von der Gesammtmenge Zinnchlorür ab, so erfährt man die Menge desselben, welche 0,5 g metallischem Eisen entspricht.

Zum Beispiel 5 *cc* Jodlösung entsprechen 1 *cc* Zinnchlorürlösung.

Zugegeben wurden . . . . . 75,0 *cc* Zinnchlorürlösung,
Zurücktitrirt 12,5 *cc* Jodlösung = 2,5 *cc* «

Verbleiben 72,5 *cc* Zinnchlorürlösung,

entsprechend 0,5 g metallischem Eisen.

Nach Uelsmann[1]) kann man die Eisenlösung auch direct titriren und das Verschwinden der Gelbfärbung als Endpunkt annehmen. Man

[1]) Diese Zeitschrift **16**, 50.

bringt nach ihm 50 *cc* Eisenlösung in eine Porzellanschale, fügt 125 *cc* concentrirte Salzsäure zu, erhitzt zum Sieden und lässt nun die Zinnchlorürlösung zufliessen, bis völlige Entfärbung eingetreten ist.

Die Zinnsalze selbst können, wie Mohr-Classen (Titrirmethoden) angeben, ausser mit Permanganat oder Jod auch mit einer $^1/_{10}$ Normal-Dichromatlösung bestimmt werden.

Zur Titerstellung derselben benutzt man chemisch reines, durch Zink gefälltes Zinn, wovon man 0,5 *g* im Contact mit Platin in viel Salzsäure löst, einige Tropfen Jodkaliumlösung und etwas Stärke zugibt und nun mit Dichromat titrirt, bis die tief blaue Farbe der Jodstärke auftritt.

Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen zu den Fällungsmethoden.

Während bei der Einstellung der seither erwähnten Maassflüssigkeiten stets klare Lösungen resultirten, in welchen der Endpunkt durch einen zugesetzten Indicator deutlich erkennbar war, kommen bei den Fällungsmethoden Lösungen in Betracht, welche mit der zur Controle dienenden Substanz Niederschläge bewirken, wodurch die Indicatorwirkung vielfach verdeckt und deshalb sogenannte Tüpfelproben gemacht werden müssen.

Hierher zählen bekanntlich die elegantesten und genauesten Methoden der Maassanalyse, wie wir solche in denjenigen von Gay-Lussac, Mohr, Volhard und Liebig besitzen und welchen sämmtlich eine — Silbernitratlösung — zu Grunde liegt.

Zur Herstellung derselben kann man nach Gay-Lussac vom chemisch reinen Silber ausgehen. Man verwendet hierzu entweder käufliches Metall oder stellt sich dasselbe nach folgender Vorschrift selbst dar:

Man löst[1]) 1 Theil Münzen- oder Werksilber in 3,5 Theilen reiner, 25 procentiger Salpetersäure unter Erwärmen auf, verdünnt genügend mit destillirtem Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird nun so lange mit reiner Salzsäure versetzt, als noch eine Fällung von Chlorsilber zu bemerken ist und in der Wärme bei Seite gestellt, damit sich dasselbe zusammenballt. Nach dem Absetzen desselben giesst man die überstehende, kupferhaltige Flüssigkeit möglichst vollständig ab und wäscht

[1]) Vergleiche Schmid, Lehrbuch der pharm. Chemie

das Chlorsilber mit heissem Wasser genügend aus. Zweckmässig digerirt man es nun mit etwas Königswasser, um noch anhängende Unreinheiten wegzuschaffen, kocht noch 2 mal mit verdünnter Salzsäure aus und wäscht zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser bis zur vollkommen neutralen Reaction aus.

Die Reduction des Chlorsilbers kann man nun entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit Soda-Salpeter oder auf nassem Wege durch Kochen mit Traubenzuckerlösung (vergleiche Zimmermann, Quant. Analyse, München, und Schmid, Lehrb. der pharm. Chemie) durch Einstellen von Zinkstäben (siehe unten) mit Hülfe von Baryumsuperoxyd (vergleiche Schmid, Pharm. Chemie) oder auch vortheilhaft mit Formalin (siehe unten) bewirken.

Nach Mohr geht die Reduction mit Zink am leichtesten. Man umwickelt dasselbe, um sich gegen die aus dem Zink sich abscheidenden Metalle zu schützen, mit dichtem Zeug oder thierischer Blase und befestigt am Zink einen Silberdraht, der aus der Umhüllung herausreicht. Nun gibt man das Chlorsilber in eine Porzellanschale, verdünnt mit Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, bringt den Zinkstab mitten auf dasselbe und biegt den Silberdraht so, dass er stets mit dem Chlorsilber in Berührung bleibt.

Nach Böckmann (technische Chemie) bringt man einfacher das Chlorsilber in eine Platinschale, legt die Zinkstangen in eine Porzellanschale und verfährt wie erwähnt.

Die Reduction schreitet ruhig weiter und ist vollendet, wenn die Masse eine gleichmässig grauschwarze Farbe angenommen hat. Der Zinkkolben wird äusserlich abgespritzt, und das Silber nun zuerst mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, um das etwa darauf galvanisch niedergeschlagene Zink zu lösen und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis mit Chlorbaryum keine Reaction mehr erfolgt. Da jedoch so hergestelltes Silber immer noch merkbare Spuren Chlorsilber enthält, wird dasselbe mit Soda-Salpeter unter Zusatz von Borax versetzt, ausgetrocknet und geschmolzen. Das Schmelzen kann man entweder nach Zimmermann auf einem Kalkstück mittelst des Gebläses oder nach Mohr in einem hessischen Tiegel vornehmen, der innen mit Thon ausgerieben ist. Man bedeckt denselben während des Schmelzens mit einem Stück Dachziegel und erhitzt rasch, jedoch ohne dass ein Sieden des Silbers stattfindet. Das geschmolzene Silber giesst man entweder auf eine Thonform oder nach Zimmermann in eine mit Wasser

gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Filtrirpapier bedeckt ist, kocht es vortheilhaft mit verdünnter Schwefelsäure und bewahrt es nach dem Trocknen und Glühen in gut schliessenden Gefässen. Auch lässt sich dasselbe zweckmässig in $^1/_2$ *mm* dickes Blech auswalzen und so verwenden.

Nach Vanino[1]) benutzt man zur Reduction Formaldehydlösungen, indem man das Chlorsilber mit concentrirter Natronlauge übergiesst und genügend Formalin zusetzt. 1 *kg* Chlorsilber bedarf zur Reduction ungefähr 300 *g* 40 procentiger Formaldehydlösung und 300 *g* Natronlauge; die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet. Man hat nun das erhaltene pulverförmige Silber bis zum Verschwinden der Chlorreaction auszuwaschen und, wenn nöthig, wie oben weiter zu behandeln.

Von diesem chemisch reinen Silber wiegt man sich entweder eine beliebige Menge oder bei Bereitung einer $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung 10,793 *g* genau ab und bringt dasselbe entweder iu einer bedeckten Porzellanschale an einem gegen Salzsäuredämpfe und Schwefelwasserstoff geschützten Ort, besser jedoch in einem Literkolben, in wenig reiner concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbad in Lösung. Die Weiterbehandlung richtet sich nun nach dem jeweils zur Einstellung benutzten Verfahren. Arbeitet man nach Gay-Lussac oder Volhard, so ist nur die Entfernung der salpetrigen Säure nothwendig, was leicht durch Kochen oder längeres Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad zu erreichen ist, während nach Mohr eine neutrale Lösung vorliegen muss, die man erst durch vollkommenes Eindampfen, zweckmässig unter Einblasen von Luft, erhält.

Hat man chemisch reines Silbernitrat zur Hand, so benutzt man dieses, zerreibt dasselbe und trocknet es zuvor im Exsiccator. 16,997 *g*, zum Liter gelöst, ergeben eine $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, welche, wie bei Verwendung von reinem Silber, in sich schon die Urtitersubstanz einschliesst. Die Aufbewahrung der Lösung geschehe womöglich in dunklem Glase, vor Licht und Staub geschützt.

Dieselbe dient so zur Controle der bereits beschriebenen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und zweier weiterer Maassflüssigkeiten, nämlich der $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung und der $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **40**, 53; diese Zeitschrift **39**, 520, und Vanino-Seitter, Der Formaldehyd. Hartleben's Verlag, Wien, S. 50.

Zur Herstellung der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung geht man von chemisch reinem Kochsalz aus, welches man nach Mohr's Angaben, wie folgt, zubereitet.

»Eine wässrige Kochsalzlösung wird zur Ausfällung der Sulfate und Magnesiumsalze mit einer genügenden Menge Barytwasser versetzt, ohne zu filtriren Soda im Ueberschuss zugegeben, nach dem Absitzen filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle werden bei 300° völlig ausgetrocknet und in wohl verschlossenem, mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Glase aufbewahrt.«

Oder man verfährt nach Zimmermann's Vorschrift, indem man in eine kalt gesättigte, filtrirte Kochsalzlösung Salzsäuregas einleitet, das ausgeschiedene Chlornatrium auf einem Trichter unter Anwendung eines Platinconus absaugt, mit concentrirter Salzsäure einigemal nachwäscht, wieder absaugt, trocknet und endlich in einer Platinschale zum schwachen Glühen erhitzt.

Nach Mohr's Ansicht soll jedoch so hergestelltes Salz beim Abwiegen weniger brauchbar sein, da es sich »schlecht körnen lasse und einen grossen Theil als feines Pulver enthalte«, weshalb derselbe ein reines, sogenanntes Sal gemmae zur Verwendung vorschlägt, welches man zuvor eventuell auf Sulfate, Kalk-, Magnesiasalze und Metalle zu prüfen hätte.

H. Alt benutzt an Stelle des Chlornatriums Chlorbaryum und setzt, um den störenden Einfluss desselben gegen den Indicator aufzuheben, Zinksulfat zu, weil nämlich entstandenes Zinkchromat keine nennenswerthe Einwirkung auf denselben äussert, und so die Endreaction scharf zu erkennen ist.

Die Einstellung, beziehungsweise Controle der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung, welche 5,85 *g* reines trockenes Chlornatrium im Liter enthält, kann nach den 3 eben erwähnten Verfahren durchgeführt werden.

Arbeitet man nach Gay-Lussac, so bringt man 20 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung, beziehungsweise bei Controle der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure eine entsprechende Menge dieser, in ein Stöpselglas von 400—500 *cc* Inhalt, verdünnt auf etwa 200 *cc* und setzt einige Tropfen chlorfreie Salpetersäure zu. Nun lässt man die Silberlösung auf einmal zufliessen, und zwar etwas weniger (circa 0,3—0,5 *cc* weniger) als zur vollständigen Ausfällung nothwendig sind. Man verschliesst die Flasche, erwärmt auf dem Wasserbad und schüttelt kräftig um, sodass sich der Niederschlag zusammenballt. Endlich gibt man zu der klar abgesessenen Flüssigkeit

gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Filtrirpapier bedeckt ist, kocht es vortheilhaft mit verdünnter Schwefelsäure und bewahrt es nach dem Trocknen und Glühen in gut schliessenden Gefässen. Auch lässt sich dasselbe zweckmässig in $^1/_2$ *mm* dickes Blech auswalzen und so verwenden.

Nach Vanino[1]) benutzt man zur Reduction Formaldehydlösungen, indem man das Chlorsilber mit concentrirter Natronlauge übergiesst und genügend Formalin zusetzt. 1 *kg* Chlorsilber bedarf zur Reduction ungefähr 300 *g* 40 procentiger Formaldehydlösung und 300 *g* Natronlauge; die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet. Man hat nun das erhaltene pulverförmige Silber bis zum Verschwinden der Chlorreaction auszuwaschen und, wenn nöthig, wie oben weiter zu behandeln.

Von diesem chemisch reinen Silber wiegt man sich entweder eine beliebige Menge oder bei Bereitung einer $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung 10,793 *g* genau ab und bringt dasselbe entweder iu einer bedeckten Porzellanschale an einem gegen Salzsäuredämpfe und Schwefelwasserstoff geschützten Ort, besser jedoch in einem Literkolben, in wenig reiner concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbad in Lösung. Die Weiterbehandlung richtet sich nun nach dem jeweils zur Einstellung benutzten Verfahren. Arbeitet man nach Gay-Lussac oder Volhard, so ist nur die Entfernung der salpetrigen Säure nothwendig, was leicht durch Kochen oder längeres Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad zu erreichen ist, während nach Mohr eine neutrale Lösung vorliegen muss, die man erst durch vollkommenes Eindampfen, zweckmässig unter Einblasen von Luft, erhält.

Hat man chemisch reines Silbernitrat zur Hand, so benutzt man dieses, zerreibt dasselbe und trocknet es zuvor im Exsiccator. 16,997 *g*, zum Liter gelöst, ergeben eine $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, welche, wie bei Verwendung von reinem Silber, in sich schon die Urtitersubstanz einschliesst. Die Aufbewahrung der Lösung geschehe womöglich in dunklem Glase, vor Licht und Staub geschützt.

Dieselbe dient so zur Controle der bereits beschriebenen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und zweier weiterer Maassflüssigkeiten, nämlich der $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung und der $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung.

---

1) Pharm. Centralhalle **40**, 53; diese Zeitschrift **39**, 520, und Vanino-Seitter, Der Formaldehyd. Hartleben's Verlag, Wien, S. 50.

Zur Herstellung der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung geht man von chemisch reinem Kochsalz aus, welches man nach Mohr's Angaben, wie folgt, zubereitet.

»Eine wässrige Kochsalzlösung wird zur Ausfällung der Sulfate und Magnesiumsalze mit einer genügenden Menge Barytwasser versetzt, ohne zu filtriren Soda im Ueberschuss zugegeben, nach dem Absitzen filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle werden bei 300° völlig ausgetrocknet und in wohl verschlossenem, mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Glase aufbewahrt.«

Oder man verfährt nach Zimmermann's Vorschrift, indem man in eine kalt gesättigte, filtrirte Kochsalzlösung Salzsäuregas einleitet, das ausgeschiedene Chlornatrium auf einem Trichter unter Anwendung eines Platinconus absaugt, mit concentrirter Salzsäure einigemal nachwäscht, wieder absaugt, trocknet und endlich in einer Platinschale zum schwachen Glühen erhitzt.

Nach Mohr's Ansicht soll jedoch so hergestelltes Salz beim Abwiegen weniger brauchbar sein, da es sich »schlecht körnen lasse und einen grossen Theil als feines Pulver enthalte«, weshalb derselbe ein reines, sogenanntes Sal gemmae zur Verwendung vorschlägt, welches man zuvor eventuell auf Sulfate, Kalk-, Magnesiasalze und Metalle zu prüfen hätte.

H. Alt benutzt an Stelle des Chlornatriums Chlorbaryum und setzt, um den störenden Einfluss desselben gegen den Indicator aufzuheben, Zinksulfat zu, weil nämlich entstandenes Zinkchromat keine nennenswerthe Einwirkung auf denselben äussert, und so die Endreaction scharf zu erkennen ist.

Die Einstellung, beziehungsweise Controle der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung, welche 5,85 *g* reines trockenes Chlornatrium im Liter enthält, kann nach den 3 eben erwähnten Verfahren durchgeführt werden.

Arbeitet man nach Gay-Lussac, so bringt man 20 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung, beziehungsweise bei Controle der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure eine entsprechende Menge dieser, in ein Stöpselglas von 400—500 *cc* Inhalt, verdünnt auf etwa 200 *cc* und setzt einige Tropfen chlorfreie Salpetersäure zu. Nun lässt man die Silberlösung auf einmal zufliessen, und zwar etwas weniger (circa 0,3—0,5 *cc* weniger) als zur vollständigen Ausfällung nothwendig sind. Man verschliesst die Flasche, erwärmt auf dem Wasserbad und schüttelt kräftig um, sodass sich der Niederschlag zusammenballt. Endlich gibt man zu der klar abgesessenen Flüssigkeit

gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Filtrirpapier bedeckt ist, kocht es vortheilhaft mit verdünnter Schwefelsäure und bewahrt es nach dem Trocknen und Glühen in gut schliessenden Gefässen. Auch lässt sich dasselbe zweckmässig in $^1/_2$ *mm* dickes Blech auswalzen und so verwenden.

Nach Vanino[1]) benutzt man zur Reduction Formaldehydlösungen, indem man das Chlorsilber mit concentrirter Natronlauge übergiesst und genügend Formalin zusetzt. 1 *kg* Chlorsilber bedarf zur Reduction ungefähr 300 *g* 40 procentiger Formaldehydlösung und 300 *g* Natronlauge; die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet. Man hat nun das erhaltene pulverförmige Silber bis zum Verschwinden der Chlorreaction auszuwaschen und, wenn nöthig, wie oben weiter zu behandeln.

Von diesem chemisch reinen Silber wiegt man sich entweder eine beliebige Menge oder bei Bereitung einer $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung 10,793 *g* genau ab und bringt dasselbe entweder in einer bedeckten Porzellanschale an einem gegen Salzsäuredämpfe und Schwefelwasserstoff geschützten Ort, besser jedoch in einem Literkolben, in wenig reiner concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbad in Lösung. Die Weiterbehandlung richtet sich nun nach dem jeweils zur Einstellung benutzten Verfahren. Arbeitet man nach Gay-Lussac oder Volhard, so ist nur die Entfernung der salpetrigen Säure nothwendig, was leicht durch Kochen oder längeres Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad zu erreichen ist, während nach Mohr eine neutrale Lösung vorliegen muss, die man erst durch vollkommenes Eindampfen, zweckmässig unter Einblasen von Luft, erhält.

Hat man chemisch reines Silbernitrat zur Hand, so benutzt man dieses, zerreibt dasselbe und trocknet es zuvor im Exsiccator. 16,997 *g*, zum Liter gelöst, ergeben eine $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, welche, wie bei Verwendung von reinem Silber, in sich schon die Urtitersubstanz einschliesst. Die Aufbewahrung der Lösung geschehe womöglich in dunklem Glase, vor Licht und Staub geschützt.

Dieselbe dient so zur Controle der bereits beschriebenen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und zweier weiterer Maassflüssigkeiten, nämlich der $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung und der $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **40**, 53; diese Zeitschrift **39**, 520, und Vanino-Seitter. Der Formaldehyd. Hartleben's Verlag, Wien, S. 50.

Zur Herstellung der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung geht man von chemisch reinem Kochsalz aus, welches man nach Mohr's Angaben, wie folgt, zubereitet.

»Eine wässrige Kochsalzlösung wird zur Ausfällung der Sulfate und Magnesiumsalze mit einer genügenden Menge Barytwasser versetzt, ohne zu filtriren Soda im Ueberschuss zugegeben, nach dem Absitzen filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle werden bei 300° völlig ausgetrocknet und in wohl verschlossenem, mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Glase aufbewahrt.«

Oder man verfährt nach Zimmermann's Vorschrift, indem man in eine kalt gesättigte, filtrirte Kochsalzlösung Salzsäuregas einleitet, das ausgeschiedene Chlornatrium auf einem Trichter unter Anwendung eines Platinconus absaugt, mit concentrirter Salzsäure einigemal nachwäscht, wieder absaugt, trocknet und endlich in einer Platinschale zum schwachen Glühen erhitzt.

Nach Mohr's Ansicht soll jedoch so hergestelltes Salz beim Abwiegen weniger brauchbar sein, da es sich »schlecht körnen lasse und einen grossen Theil als feines Pulver enthalte«, weshalb derselbe ein reines, sogenanntes Sal gemmae zur Verwendung vorschlägt, welches man zuvor eventuell auf Sulfate, Kalk-, Magnesiasalze und Metalle zu prüfen hätte.

H. Alt benutzt an Stelle des Chlornatriums Chlorbaryum und setzt, um den störenden Einfluss desselben gegen den Indicator aufzuheben, Zinksulfat zu, weil nämlich entstandenes Zinkchromat keine nennenswerthe Einwirkung auf denselben äussert, und so die Endreaction scharf zu erkennen ist.

Die Einstellung, beziehungsweise Controle der $^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung, welche 5,85 *g* reines trockenes Chlornatrium im Liter enthält, kann nach den 3 eben erwähnten Verfahren durchgeführt werden.

Arbeitet man nach Gay-Lussac, so bringt man 20 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung, beziehungsweise bei Controle der $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure eine entsprechende Menge dieser, in ein Stöpselglas von 400—500 *cc* Inhalt, verdünnt auf etwa 200 *cc* und setzt einige Tropfen chlorfreie Salpetersäure zu. Nun lässt man die Silberlösung auf einmal zufliessen, und zwar etwas weniger (circa 0,3—0,5 *cc* weniger) als zur vollständigen Ausfällung nothwendig sind. Man verschliesst die Flasche, erwärmt auf dem Wasserbad und schüttelt kräftig um, sodass sich der Niederschlag zusammenballt. Endlich gibt man zu der klar abgesessenen Flüssigkeit

tropfenweise so lange Silbernitratlösung, bis ein neu einfallender Tropfen keine Trübung mehr verursacht.

Wie jedoch Stas[1]) angibt, soll bei dieser Methode dadurch ein kleiner Fehler entstehen, dass Chlorsilber in der Flüssigkeit löslich ist, was bei gewöhnlicher Temperatur 1—6 Tausendstel auf 100 *cc* Flüssigkeit ausmacht. Um diesen Fehler zu vermeiden, schlägt Stas vor, an Stelle des Chlornatriums bei Silberbestimmungen eine Lösung von reiner Bromwasserstoffsäure zu verwenden.

Einfacher und rascher verfährt man nach Mohr, sofern man eine neutrale Silbernitratlösung zur Hand hat. 10 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung werden in einem Becherglas mit etwa 50 *cc* Wasser verdünnt, einige Tropfen chlorfreie Kaliumchromatlösung (1 : 10) zugefügt und nun mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung titrirt, bis eine schwach lichtbräunliche Färbung auftritt. Bedingung ist, dass die Lösung vollkommen neutral sei, sauer darf sie in keinem Falle reagiren, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annehmen, und Silberchromat sich gar nicht oder nur in geringer Menge niederschlagen würde. Eine schwache Alkalinität ist weniger schädlich, da Silberchromat neben Carbonat ganz gut wahrzunehmen ist. Zur Neutralisation verwende man Salpeter- oder Essigsäure.

Ohne jedoch einer neutralen Silberlösung zu bedürfen, kann man auch nach Volhard in saurer Lösung die Einstellung ausführen. Die hierzu dienende $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung[2]) bereitet man durch Auflösen von 8 *g* des chlorfreien Salzes zum Liter. Lindemann[3]) zieht das Kaliumsalz vor. Als Indicator benutzt man eine gesättigte Eisenammoniakalaunlösung, von welcher man stets die gleiche Menge, etwa 5 *cc*, auf 200—300 *cc* Flüssigkeit zusetzt.

Zur Einstellung verdünnt man 10—20 *cc* Silbernitratlösung mit etwa 200 *cc* Wasser, fügt 5 *cc* Eisenalaunlösung und so viel concentrirte reine Salpetersäure zu, bis eine eventuell eintretende Gelbfärbung wieder verschwunden ist, und titrirt nun bis zur hell lichtbräunlichen Farbe. Die Flüssigkeit muss stark salpetersauer sein, kalt titrirt werden, und darf die benutzte Salpetersäure keine salpetrige Säure enthalten, weil nämlich die Salpetersäure in der Wärme und die salpetrige Säure schon

[1]) Annalen (4) **25**, 24.

[2]) Annalen **190**, 1; diese Zeitschrift **17**, 482 und **18**, 271.

[3]) Diese Zeitschrift **16**, 352.

bei gewöhnlicher Temperatur die Rhodanwasserstoffsäure oxydiren und so die Farbe des Eisenrhodanids zerstören würde. Stets soll man auch, wie Henriques[1]) angibt, die Rhodanlösung zur Silberlösung fliessen lassen, nicht umgekehrt.

Es folgen nun die mehr oder weniger häufig bei Fällungsmethoden benutzten Maassflüssigkeiten.

Wir beginnen mit der Beschreibung der Uransalzlösung, welche hauptsächlich zur Titration der Phosphorsäure benutzt und in verschiedenen Concentrationen meist in empirischer Stärke vorräthig gehalten wird. Die Reaction verläuft bekanntlich unter Bildung von Uranylphosphat, beziehungsweise Uranylammonphosphat (UrO_2HPO_4 oder $UrO_2NH_4PO_4$). Pincus[2]), der darüber wohl zuerst näher berichtet, benutzt eine Auflösung von 35 *g* krystallisirten, essigsauren Urans unter Zugabe von 5 *cc* Essigsäure oder von 40 *g* Uranylnitrat unter Zusatz von 3—4 *g* Natriumacetat, der gleichen Menge Essigsäure und Verdünnen zum Liter. Beide Lösungen lasse man, ehe man filtrirt und titrirt, einige Tage absitzen und bewahre dieselben vor Licht geschützt auf. (Die Nitratlösung soll haltbarer sein.)

Zu ihrer Titerstellung bedient man sich, wenn man Harn damit titriren will, einer Natriumammonphosphatlösung, wiegt sich hierzu 14.7400 *g* gut lufttrockene, nicht verwitterte Krystalle des Salzes ab und löst zum Liter. An dessen Stelle kann man auch Dinatriumphosphat verwenden und hat man von diesem 25,2400 *g* abzuwiegen. Das erstere Salz hat den Vorzug grösserer Beständigkeit und leidet weniger unter Kohlensäureaufnahme. Es entspricht von diesen Lösungen 1 *cc* = 0,005 *g* P_2O_5.

Will man Superphosphat damit bestimmen, so muss man von einer Lösung von saurem Calciumphosphat ausgehen und bei der Titerstellung in Concentrationen arbeiten, die der nachfolgenden Titration entsprechen.

Zur Bereitung der Lösung verwendet man chemisch reines Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, das man sich selbst herstellt, indem man eine stark ammoniakalische Calciumsalzlösung mit Natriumphosphat fällt, (33 *g* Chlorcalcium, beziehungsweise 49,2 *g* Calciumnitrat, und 71,6 *g* Dinatriumphosphat) den Niederschlag genügend auswäscht, trocknet und

[1]) Chemiker-Zeitung 1892, S. 159.

[2]) Journal f. praktische Chemie **76**, 2.

5,5 *g* desselben nochmals bei 100° getrocknet, in möglichst wenig Salpetersäure löst und zum Liter verdünnt.

In 50 *cc* dieser Phosphatlösung wird nun der Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt, entweder nach der Molybdänmethode oder, was weniger genau, durch Eindampfung der Lösung in einem gewogenen Platinschälchen, Durchfeuchten des Rückstandes mit Ammoniak, nochmaliges Eindampfen, Glühen und Wägen des Rückstandes.

Zur Erkennung der Endreaction verwendet man eine 10 procentige Ferrocyankaliumlösung, von der man nach Mohr am Besten mit einer spitz ausgezogenen Glasröhre einige Tropfen auf eine weisse Porzellanplatte bringt und hier mit je einem Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zusammenfliessen lässt. An Stelle der Lösung lässt sich auch gepulvertes Ferrocyankalium verwenden.

Zur Titerstellung kann man entweder zu einem beliebigen Quantum Phosphatlösung Uransalzlösung in starkem Ueberschuss zufliessen lassen und nun mit Phosphatlösung zurücktitriren, bis die Reaction mit Ferrocyankalium eben aufhört, oder man erwärmt nach Neubauer 30 *cc* Phosphatlösung mit 10 *cc* Ammonacetatlösung (100 *g* Ammonacetat, 900 *cc* Wasser, 100 *cc* Essigsäure von 1,04 specifischem Gewicht) und 10 *cc* Wasser auf dem Wasserbad nicht ganz zum Sieden, nimmt die Lösung vom Wasserbad und lässt unter beständigem Umrühren Uransalzlösung zufliessen, bis gegen Ferrocyankalium keine Braunfärbung mehr zu bemerken ist. Nachdem man so den Wirkungswerth annähernd festgestellt, setzt man zur endgültigen Einstellung der Phosphatlösung das annähernd genügende Quantum Uransalzlösung zu, erhitzt zum Kochen und titrirt schliesslich zu Ende, indem man die letzten Zehntelcubikcentimeter vorsichtig der stets kochenden Mischung zugibt.[1])

Nach Charles Malot[2]) soll man die Phosphorsäure mit Uranlösung auch durch Zugabe von Cochenillelösung als Indicator (Bildung eines grün gefärbten Lackes mit Uransalzen) ohne zu tüpfeln titriren können. Die erforderliche Cochenillelösung bereitet man durch Ausziehen der Cochenille mit heissem Wasser.

Umgekehrt können nun Uransalze mit dieser Phosphatlösung titrirt werden (1 *cc* = 0,020295 Uranoxyd).

---

[1]) Vergleiche Mohr's Titrirmethoden. Mohr-Classen, 7. Auflage. S. 512—513; Broockmann, Rp. an. Chemie **1**, 212; diese Zeitschrift **22**, 90; Haswell, ibid. **2**, 251; diese Zeitschrift **22**, 91.

[2]) Arch. d. Pharm. **2**, 246; diese Zeitschrift **27**, 221.

Zur Bestimmung der Arsensäure mit Uranlösung, die bekanntlich auf Bildung von UrO_2HAsO_4, beziehungsweise $UrO_2NH_4AsO_4$, beruht, stellt man diese zweckmässig auf eine Arsensäurelösung ein, welche man aus einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Zugabe von Ammoniak bis ammoniakalisch und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure erhält. 4,3043 *g* arsenige Säure ergeben eine Lösung von 5 *g* Arsensäure pro Liter.

Kuhara[1]) verwendet zur Titration von Wismuth arsensaures Natron und titrirt einen zugegebenen Ueberschuss in essigsaurer Lösung mit Uransalzlösung zurück. Seine Lösungen enthalten 20,87 *g* arsensaures Natron und 43,20 *g* krystallisirtes Uranylnitrat im Liter.

Auch zur Bestimmung von Thonerde, Magnesia- und Manganoxydulsalzen können Uranlösungen Verwendung finden, so bestimmt Fleischer die Thonerde durch eine Restmethode mit dieser Lösung. Er verwendet eine $^1/_{10}$ Normal-Phosphorsalzlösung, 20,922 *g* des Salzes zum Liter gelöst (1 *cc* = 0,00511 Al_2O_3). Ebenso fällt Mohr aus salmiakhaltiger, mit Ammoniak versetzter Lösung die Magnesia- und Manganoxydulsalze mit überschüssiger Phosphorsalzlösung und titrirt den Ueberschuss in essigsaurer Lösung mit obiger eingestellter Uranlösung zurück.

Weiterhin ist bei Fällungsmethoden Schwefelnatriumlösung eine häufig noch benutzte Maassflüssigkeit. Dieselbe findet zu Zink- und Kupferbestimmungen Verwendung.

Man bereitet sich die Lösung entweder aus krystallisirtem Natriumsulfid (Na_2S, 9 H_2O) (2 procentig) oder dadurch, dass man eine kohlensäurefreie Natronlauge von 1,094 specifischem Gewicht mit Schwefelwasserstoff sättigt, das gleiche Volumen reine Natronlauge zugibt und nun das Ganze zum vierfachen Volumen verdünnt. Die so hergestellte Lösung hält sich gut, wenn man dieselbe in kleinen, mit Gummi- oder Korkstopfen verschlossenen, ganz gefüllten und auf den Stopfen gestellten Gläsern aufbewahrt; allmählich oxydirt sie sich zu unterschwefligsaurem Natron, ist jedoch im Verhältniss zum Gehalt an Schwefelwasserstoff immer noch brauchbar.

Will man nach Schaffner[2]) eine Zinkbestimmung damit ausführen, so bedient man sich als Titersubstanz einer Zinksalzlösung von

[1]) Diese Zeitschrift **20**, 559; Referat aus Chem. News **41**, 153; vergleiche auch diese Zeitschrift **16**, 16.

[2]) Dingler's polyt. Journ. **140**, 114; **143**, 263 (1856); Journ. de pharm. **29**, 205; **31**, 70.

empirischer Stärke. Man kann hierzu entweder von chemisch-reinem, metallischem Zink ausgehen und 10 *g* desselben in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure lösen oder besser hierzu chemisch reines, frisch geglühtes Zinkoxyd verwenden, 12,45 *g* desselben abwiegen, wie oben lösen, diesen Flüssigkeiten je 5—6 *g* Chlorammonium und so viel Ammoniak zufügen, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und endlich zum Liter verdünnen. — Die Verwendung wasserhaltiger Zinksalze an Stelle obiger Urtitersubstanzen ist wegen des wechselnden Krystallwassergehalts derselben besser zu unterlassen.

Zur Titerstellung der Schwefelnatriumlösung bringt man eine bestimmte Menge obiger Zinksalzlösung in ein Becherglas und titrirt mit Schwefelnatriumlösung bis zum Endpunkt oder man setzt vortheilhafter einen Ueberschuss derselben zu und titrirt mit Zinksalzlösung zurück.

Um die Endreaction scharf zu erkennen, sind sehr viele Substanzen in Vorschlag gebracht worden. Schaffner (l. c.) hat zuerst Ferrichlorid angewandt, jedoch verläuft die Einwirkung, die auf Bildung von Ferrihydroxyd beruht, sehr träge. Später wurde Nitroprussidnatrium vorgeschlagen, dasselbe erwies sich jedoch nicht als empfindlich genug. Mohr verwandte alkalische Bleilösung und Schott[1]) hat das unter dem Namen Polkapapier im Handel vorkommende, mit Bleiweiss überzogene und glänzend gewalzte Papier als noch empfindlicher empfohlen. Bei Anwendung desselben lässt man aus einer feinen Glasröhre einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit über das Papier rinnen und beobachtet dann die benetzte Stelle. Bei einiger Uebung soll der Endpunkt leicht zu erkennen sein. Deus[2]) benutzt Papier, das mit einer Kobaltsalzlösung (0,35 CoO in 100 *cc*) getränkt ist, womit äusserst scharfe Resultate erreicht werden sollen. Schröder[3]) empfiehlt Thalliumpapier, und Moldenhauer[4]) verwendet Filtrirpapier, welches er in ganz bestimmter Weise mit einer 4 procentigen Kupferlösung mittelst eines Pinsels bestrichen und getrocknet hat.

Will man Kupfer maassanalytisch bestimmen, so stellt man die Schwefelnatriumlösung am Besten auf dieses ein, indem man hierzu entweder reines metallisches Kupfer, eventuell in Form von Kupferdraht, verwendet. Man wiegt hiervon 10 *g* genau ab, löst in Salpetersäure, über-

---

1) Diese Zeitschrift **10**, 209.
2) Diese Zeitschrift **9**, 465.
3) Diese Zeitschrift **22**, 609.
4) Chemiker-Zeitung, **13**, 1220 u. **15**, 223; diese Zeitschrift **30**, 338.

sättigt mit Ammoniak und verdünnt zum Liter. Oder man benutzt Kupfervitriol, löst 39,379 *g*, entsprechend 10 *g* metallischem Kupfer, in Wasser und behandelt wie oben.

Behufs Einstellung bringt man 50 *cc* dieser ammoniakalischen Kupferlösnng in ein hohes und schmales Stöpselglas, verdünnt mit 200 bis 300 *cc* ausgekochtem, warmem Wasser von 30—40° und lässt nun unter kräftigem Umschütteln die Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis keine braune Fällung mehr stattfindet. Eine etwa noch auftretende Färbung erkennt man deutlich, wenn man eine fingerbreite Schicht jedesmal klar absitzen lässt.

Auch in saurer Lösung kann die Einstellung durchgeführt werden und hat man hierbei den Vortheil, dass kein oxydhaltiges Schwefelkupfer abgeschieden wird. Man verdünnt hierzu die stark salzsaure Kupferlösung auf circa 200 *cc* und lässt unter tüchtigem Schütteln Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis keine Trübung mehr erfolgt.

Ebenso bildet die zuerst von Galletti[1]) angewandte, weiterhin von Fahlberg[2]) empfohlene Ferrocyankaliumlösung eine bei Zinkbestimmungen öfters benutzte Titerflüssigkeit. Nach Koninck und Prost[3]) gibt man der Lösung speciell für Erzanalysen vortheilhaft eine Concentration von 26,99 *g*, beziehungsweise bei nicht ganz reinem Salz von 28 *g* im Liter. 2 *cc* entsprechen 0,00625 g Zn. Die Aufbewahrung der Lösung geschehe im Dunkeln. Ueber die Herstellung eines reinen Salzes hierzu siehe Seite 173.

Früher war man der Ansicht, dass sich beim Zusammenbringen von Ferrocyankalium und Zinksalz nur Ferrocyanzink $Zn_4Fe_2(CN)_{12}$ bilde. Koninck und Prost (l. c.) haben aber bewiesen, dass sich, sobald man die Ferrocyankaliumlösung zur Zinksalzlösung fliessen lässt, sofort eine Doppelverbindung von Kaliumzinkferrocyanid ($K_2Zn_3Fe_2(CN)_{12}$ bildet, die Ferrocyanzink einschliesst, welches mit Ferrocyankalium weiter reagirt, so dass nach einiger Zeit ebenfalls obige Doppelverbindung entsteht.

Die Endreaction ist also folgende:

$$3\,Zn_4Fe_2(CN)_{12} + 2\,K_4Fe(CN)_6 = 4\,K_2Zn_3Fe_2(CN)_{12}.$$

Man verfährt deshalb am Besten nach Angaben dieser Verfasser und stellt sich zur Bestimmung des Titers eine empirische Zinklösung her, indem man 10 *g* metallisches Zink, beziehungsweise eine entsprechende

---

1) Diese Zeitschrift **4**, 213: **14**, 189.

2) Diese Zeitschrift **13**, 379.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 460, 564.

Menge Zinkoxyd (12,45 *g*[1]) in möglichst wenig Salzsäure löst, auf $^1/_2$ Lit verdünnt, mit Sodalösung bis zur schwachen Trübung versetzt, wied Salzsäure bis zur Klärung zugibt und nun zum Liter auffüllt.

Von dieser Zinklösung bringt man 20 *cc* in ein Becherglas, gi 2 Tropfen Natriumsulfit[2]), 50 *cc* Chlorammonlösung (200 *g* im Liter) u 10 *cc* Salzsäure von 1,075 specifischem Gewicht (182 *g* im Liter) zu, letzte beide ungefähr gemessen, lässt Ferrocyankaliumlösung in einem Ueberschu von 25 %, also circa 40,0 *cc* zufliessen und lässt nun das Ganze 10— Minuten stehen, wodurch sich die oben angeführte Doppelverbindu $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ bildet. Nunmehr titrirt man mit Zinksulfatlösung zurü und tüpfelt auf einer Porzellanplatte mit Uranlösung (1 % Uranylnitr lösung). Bleibt bei Zugabe von 1—2 Tropfen Zinklösung die Pro ungefärbt, während zuvor noch Braunfärbung zu erkennen ist, so ist d Endpunkt der Reaction erreicht.

Weiterhin finden die verschiedensten Chromatlösungen bei Fällun methoden Verwendung. Eine neutrale $^1/_{10}$-Normal-Kaliumchromatlösun 9,720 *g* im Liter, wird zur Titration von Bleisalzen benutzt. Als En reaction gilt entweder die Fällung selbst oder nach Schwarz's Vorschlag eine Tüpfelprobe mit Silbernitrat auf weisser Porzellanplat

Eine $^3/_{10}$-Normal-Kaliumchromatlösung, 29,160 *g* im Liter, die nach Schwarz zur Bestimmung der Phosphorsäure. Dieselbe wi mit einem Ueberschuss von $^3/_{10}$-Normal-Bleiacetatlösung, 56,85 $Pb(CH_3, COO)_2$, $3\,H_2O$ im Liter, gefällt, und der Ueberschuss n dieser Chromatlösung zurückgemessen.

Eine $^1/_{10}$, beziehungsweise Normal-Kaliumdichromatlösung, 7,362 beziehungsweise 73,625 *g* im Liter, verwendet Mohr zur Titration v Baryumsalzen. Zur Controle dient eine $^1/_{10}$-, beziehungsweise Norm Chlorbaryumlösung, 122,17 *g*, beziehungsweise 12,217 *g*, im Liter e haltend, welche umgekehrt zur Bestimmung von Chromaten benutzt wi (1 *cc* der Normallösung = 0,05005 CrO_3). Nach Wildenstein lassen sich damit auch indirect Sulfate bestimmen, indem man üb schüssige Chlorbaryumlösung zugibt und mit Dichromat zurückmisst.

---

[1]) Kaliumzinksulfat gab nach den Verfassern keine so befriedigenden Resulta

[2]) Das Sulfit wird zugesetzt, um etwa in der Lösung entstandenes Ferr cyankalium zu reduciren. Die Lösung enthalte 10% Na_2SO_3, $7\,H_2O$.

[3]) Diese Zeitschrift 2, 378.

[4]) Diese Zeitschrift 1, 323.

Will man diese Lösungen controliren, so vermischt man gleiche Volumina derselben und versetzt mit Ammoniak. Hierbei sollen klare, farblose Flüssigkeiten resultiren, welche mit einer Spur Dichromat sofort, eine gelbe Farbe annehmen. 1 Tropfen Chromatlösung färbt 100—150 *cc* Flüssigkeit noch sichtbar gelb.

Nach Laurie[1]) fällt man Bleisalze in essigsaurer Lösung mit Kaliumdichromatlösung, von welcher 1 *cc* etwa 0,0002 *g* Pb anzeigt. Der Endpunkt wird an der Gelbfärbung erkannt, welche überschüssiges Chromat etwas zugesetztem Chlorsilber ertheilt.

Zur Einstellung macht man sich eine Bleilösung aus einer genau gewogenen Menge von chemisch reinem Blei, welches man in Salpetersäure löst. Zu dieser Lösung gibt man Ammoniak, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht, versetzt mit so viel Kochsalz, dass 0,2 bis 0,5 *g* auf 100 *cc* kommen und gibt eine dem Blei an Menge gleichkommende Quantität Kaliumacetat zu. Man titrirt nun eine bestimmte Menge zum Kochen erhitzter Bleilösung mit Chromatlösung, bis eine jeweils herausgenommene Probe auf Zusatz von Silbernitrat sich gelb färbt.

Cyankaliumlösungen dienen zur Bestimmung von Kupfer- und Quecksilbersalzen.

Eine blaue ammoniakalische Kupferlösung wird nämlich durch überschüssiges Cyankalium in farbloses Kupfercyanürcyankalium verwandelt. Parkes hat diese Reaction zuerst praktisch angewandt. De Lafollye[2]) benutzt zur Titration eine Cyankaliumlösung; besser verwendet man nach Angaben der Mansfelder Hüttenverwaltung hierzu eine mit Ammoncarbonat versetzte Blausäurelösung.

Zur Herstellung derselben destillirt man aus einer Lösung von 5 Theilen Ferrocyankalium in 25 Theilen Wasser unter Zugabe von 3 Theilen englischer Schwefelsäure die Blausäure ab, versetzt mit überschüssigem Ammoncarbonat und verdünnt zum Liter.

Zwecks Einstellung verwendet man die oben (siehe Seite 202) erwähnte ammoniakalische Kupferlösung und titrirt hiermit bis auf farblos. Hierbei hat man jedoch, wie Steinbeck[3]) angegeben, auf die Menge des in der Kupferlösung enthaltenen Ammoniaks und Ammonsalzes zu

[1]) Chem. News **68**, 211.
[2]) Comptes rendus **64**, 83; diese Zeitschrift **6**, 227.
[3]) Diese Zeitschrift **8**, 8.

achten, und es muss bei der Titerstellung daher möglichst unter den gleichen Bedingungen, mit Zugabe der gleichen Mengen Salpetersäure und Ammoniak, gearbeitet werden, wie bei der damit auszuführenden Titration.

Mercurisalze reagiren bekanntlich mit überschüssigem Cyankalium unter Bildung von löslichem Quecksilbercyanidcyankalium $[Hg(Cy)_2, 2 KCy]$. Gibt man zu einer solchen Lösung Ammoniak, etwas Jodkalium als Indicator und setzt nun Silbernitrat zu, so bildet sich unter Zerlegung des Cyandoppelsalzes lösliches Silbercyanidcyankalium nach der Formel:

$$Hg(Cy)_2, 2\,KCy + AgNO_3 = Hg(Cy)_2 + AgCy, KCy + NO_3K.$$

Das überschüssig zugegebene Cyankalium wird nun ebenfalls in diese Doppelverbindung übergeführt, und in Folge dessen die Indicatorwirkung, die auf der Bildung von Jodsilber beruht, erst dann auftreten, wenn sämmtliches Cyankalium gebunden ist.

Hierauf gründet Denigès[1]) eine Methode zur Bestimmung von Quecksilbersalzen und benutzt hierfür eine Cyankaliumlösung, welche 26,51 *g* KCy (= 22,6 *g* HCy) im Liter enthält. Die Einstellung der Lösung erfolgt gegen eine $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, Jodkalium dient als Indicator.

Es ist jedoch hierbei nothwendig, mit Hülfe einer $^1/_{10}$-Normal-Quecksilberchloridlösung (13,56 *g* Quecksilberchlorid in Wasser gelöst, unter Zusatz von 5 *cc* Salzsäure und zum Liter verdünnt) die Wirkungswerthe des Mercuricyanid-Doppelsalzes gegenüber der Silbernitratlösung zu ermitteln. Der Verfasser hat diese Werthe bei Verwendung von je 10 *cc* Cyankaliumlösung tabellarisch zusammengestellt.

Die soeben erwähnte $^1/_{10}$-Normal-Quecksilberchloridlösung kann ferner zur Titration von Jodiden benutzt werden, da nämlich Mercurijodid mit überschüssigem Jodkalium farbloses, lösliches Kaliumquecksilberjodid bildet, und ein Ueberschuss von Mercurisalz einen rothen, krystallinischen Niederschlag von Mercurijodid verursacht, wodurch der Endpunkt erkannt wird.

Eine $^1/_{10}$-Normal-Bleinitratlösung dient nach Levol's Vorschlag zur Bestimmung von Sulfaten. Die Lösung enthalte 16,549 *g* zerriebenes, scharf getrocknetes Bleinitrat im Liter.

Zur Controle derselben benutzt man eine $^1/_{10}$-Normal-Kaliumsulfatlösung, welche umgekehrt nach Mohr zur Bestimmung von Bleisalzen

---

[1]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) **15**, 862; vergleiche Classen, Ausgewählte Meth. der analytischen Chemie 1901, S. 58.

Verwendung findet. Dieselbe enthalte 8,718 *g* Kaliumsulfat im Liter. Dieses muss chemisch rein sein und soll vor dem Gebrauch in einer Porzellanschale erhitzt werden, bis es knistert. Als Indicator bei der Einstellung verwende man Jodkaliumlösung, beziehungsweise Jodkaliumpapier (vergleiche Mohr).

Zur Bestimmung von Bleisalzen können nach Alexander[1]) auch Ammoniummolybdatlösungen Verwendung finden. Dieselben bewirken in essigsaurer Lösung Fällungen von Bleimolybdat. Das Ende der Reaction wird durch Tüpfeln mit Tanninlösung (1 : 300) erkannt. Die Ammoniummolybdatlösung enthalte 9 *g* des Salzes im Liter, sollte dieselbe nicht klar sein, so sind einige Tropfen Ammoniak zuzufügen.

Zur Titerstellung bringt man $^1/_2$—1 *g* chemisch reines Blei mittelst Salpetersäure in Lösung, setzt Schwefelsäure hinzu und erhitzt so lange bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtrirt, löst den Niederschlag in heisser Ammonacetatlösung, säuert mit Essigsäure an, verdünnt auf 250 *cc*, erhitzt und lässt zur kochenden Flüssigkeit Molybdatlösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen mit der Tanninlösung eine Gelbfärbung erkennen lässt.

Palladiumchlorür, beziehungsweise -nitratlösungen dienen zur Bestimmung von Jod sowohl in gebundenem als auch in freiem Zustande. Man benutzt hierzu empirische Lösungen, indem man zum Beispiel 10 *cc* einer gesättigten Palladiumsalzlösung auf 500 *cc* verdünnt. Zur Controle dient eine Jodkaliumlösung, welche 1,30849 *g* des Salzes im Liter enthält (1 *cc* = 1 *mg* Jod).

Zur Titerstellung verwendet man 10 *cc* dieser Lösung, verdünnt auf 50—80 *cc*, erwärmt schwach, gibt einige Tropfen Salzsäure und nun so lange Palladiumsalzlösung zu, als noch eine Trübung zu bemerken ist. Zum Schlusse bringt man einige Tropfen der klar abgegossenen Flüssigkeit auf ein Uhrglas und beobachtet bei Zugabe eines Tropfens der Lösung, ob noch eine Trübung zu bemerken ist. Ist auch hier nichts mehr zu sehen, so ist die Reaction beendet, und der Titer festgelegt.

Wismuthsalze können bekanntlich nach Buisson und Ferray[2]) in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Jodsäure gefällt, und der

[1]) Engineering and Mining Journal; Berg- und Hüttenmännische Zeitung **25**, 201.

[2]) Diese Zeitschrift **18**, 62.

Ueberschuss dieser jodometrisch zurückgemessen werden. Hierzu sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Eine salzsaure Lösung von chemisch reinem Wismuth. (Ueber dessen Darstellung vergleiche Löwe[1]).
2. Eine gesättigte, jodsäurefreie Jodkaliumlösung.
3. Eine Jodsäurelösung, 30 *g* im Liter enthaltend.
4. Eine Thiosulfatlösung, von der 30—40 *cc* genügen, um das aus 10 *cc* der Jodsäurelösung frei gemachte Jod zu binden.

Zur Einstellung wird, nachdem der Wirkungswerth der Thiosulfatlösung festgestellt ist, eine bestimmte Menge der Wismuthsalzlösung zugegeben und nun die Titration wiederholt.

Ueber die ab und zu noch bei Härtebestimmungen im Trinkwasser benutzte Seifenlösung, die ebenfalls unter die Fällungsmethoden zu rechnen wäre, ist Folgendes zu erwähnen.

Zur Herstellung derselben geht man nach Boutron-Boudet[2]) entweder von gut trockener Natronölseife (medicinischer oder venetianischer Seife) aus, indem man 10 *g* derselben in einem Liter Alkohol von 86 % löst und von der klar filtrirten Lösung 200 Gewichtstheile mit 150 Gewichtstheilen Wasser und 130 Gewichtstheilen Alkohol von 48 % verdünnt. Oder besser, man bereitet nach Trommsdorff[3]) eine Kaliseife, indem man 150 Theile Bleipflaster auf dem Wasserbad erweicht, mit 40 Theilen reiner Pottasche verreibt und diese Masse mit starkem Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat abdampft und die restirende Seife auf dem Wasserbad trocknet. 10 *g* derselben werden in 260 Theilen 56 procentigem Alkohol gelöst und warm filtrirt.

Zur Titerstellung kann man sich nach Boutron-Boudet einer Chlorcalciumlösung — 0,25 *g* $CaCl_2$ im Liter enthaltend — bedienen oder nach Trommsdorff reines, bei 100° getrocknetes Baryumnitrat (0,574 *g* $Ba(NO_3)_2$ = 0,220 *g* $CaCO_3$ = 0,1232 *g* CaO) zum Liter auflösen.

Will man eine Einstellung ausführen, so bringt man 40 *cc* dieser Lösungen in einen Glasstöpselcylinder und titrirt mit der Seifenlösung, indem man diesselbe aus einer Hydrotimeter benannten Bürette einfliessen lässt. Dieses Instrument ist in 23 Grade eingetheilt (1 Grad ist für die durch reines Wasser schon zersetzte Menge Seifenlösung in

[1]) Diese Zeitschrift **22**, 498.
[2]) Boudron-Boudet, Hydrotimetrie, Quatr. édit. Paris. E. Masson 1866.
[3]) Diese Zeitschrift **8**, 333.

Rechnung gebracht) und entsprechen also 22° Seifenlösung 8,8 *mg* $CaCO_3$ und sind = 22 französischen Härtegraden.

1 deutscher Härtegrad = 1 Theil CaO in 100 000 Theilen;

1 französischer Härtegrad = 1 Theil $CaCO_3$ in 100 000 Theilen;

1 englischer Härtegrad = 1 Theil $CaCO_3$ in 70000 Theilen = 1 Gallone [1]).

Nachdem man beim ersten Versuch annähernd die nöthige Menge Seifenlösung festgestellt hat, setzt man das zweite Mal sämmtliche Seifenlösung auf einmal bis auf einige Cubikcentimeter zu und titrirt vorsichtig zu Ende, bis ein dichter, 5 Minuten lang stehenbleibender, 1 *cm* hoher Schaum sich gebildet hat. Zum Vergleich kann man 40 *cc* destillirtes Wasser mit überschüssiger Seifenlösung schütteln und den sich hier bildenden Schaum damit vergleichen. Zum Schlusse wird die Seifenlösung mit 56 procentigem Alkohol soweit verdünnt, dass genau 22° Seifenlösung jenen 40 *cc* Chlorcalcium-, beziehungsweise Baryumnitratlösung entsprechen.

Zum Schlusse mögen noch jene Maassflüssigkeiten kurz Erwähnung finden, welche zur Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser und zur Titration einiger wichtigen organischen Körper Verwendung finden.

Zur annähernden Bestimmung des Gehalts an Salpetersäure im Trinkwasser bedient man sich noch vielfach des Indigotitrationsverfahrens von Marx-Trommsdorff [2]), das im Laufe der Zeit von zahlreichen Autoren auf die verschiedenste Weise modificirt wurde.

Gegenwärtig sind hierfür folgende Lösungen gebräuchlich:

1. Eine Kaliumnitratlösung, 1,8724 *g* im Liter enthaltend (1 *cc* = 1 *mg* N_2O_5).
2. Eine Indigolösung, von welcher 6—8 *cc* einem Milligramm N_2O_5 entsprechen.

Zur Herstellung derselben verwendet man entweder Indigotin (Indigoblau), indem man nach Mayrhofer [3]) 1 *g* desselben mit der 20—30 fachen Menge reiner (von schwefliger und arseniger Säure, sowie von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs freier) Schwefelsäure unter Abkühlung des Mischgefässes innig verreibt, das Gemenge einen Tag bei Seite stellt und dann die überstehende Flüssigkeit in etwa $1^1/_2$ *l*

---

1) Um französische in deutsche Grade umzurechnen, hat man diese mit 0,56 zu multipliciren.

2) Diese Zeitschrift 7, 412; 9, 171.

3) Correspondenzblatt d. fr. Vereinigung bayr. Vertr. der angew. Chemie; diese Zeitschrift 27, 81.

Wasser eingiesst. Nach dem Absitzen wird filtrirt. Hat man reines Indigocarmin (Natriumsalz der Indigodisulfosäure) zur Hand, so verwendet man zweckmässig dieses, stellt sich eine wässrige Lösung desselben her und verdünnt dieselbe etwa so weit, dass sie anfängt in 12—15 *mm* dicken Schichten durchsichtig zu werden.

Zur Einstellung bringt man 25 *cc* verdünnte Kaliumnitratlösung (25 : 250) in einen 200 *cc*-Kolben, gibt 50 *cc* concentrirte Schwefelsäure von 1,842 specifischem Gewicht zu, schüttelt einen Augenblick und lässt von der Indigolösung zufliessen, bis die Flüssigkeit eben eine grünliche Färbung angenommen hat. Nach diesem Resultat verdünnt man die Lösung so, dass für jene 25 *cc* Salpeterlösung etwa 6—8 *cc* Indigolösung verbraucht werden, wiederholt den Versuch nochmals, gibt aber eine solche Menge Schwefelsäure zu, dass das Volum derselben gleich ist dem von Indigo- und Salpeterlösung. Endlich wird der gleiche Versuch nochmals angestellt, jedoch 0,5 *cc* weniger Indigolösung zugegeben, als dem Gesammtverbrauch entsprechen. Der bei dieser letzten Titration ermittelte Werth ist der richtige und wird der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die verschiedenen Zuckerarten werden bekanntlich vielfach mit Fehling'scher Lösung titrirt. Dieselbe enthielt in ihrer ursprünglichen Form Kupfersulfat, weinsaures Kali und Aetznatron (54—63 *g*) im Liter.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers wird heutzutage nach vielfachen Abänderungen meistens nach der Vorschrift Soxhlet-Meissl-Herzfeld eine Lösung von folgender Concentration hergestellt.

34,639 *g* reinen, krystallisirten Kupfervitriols einerseits und 173 *g* Seignettesalz mit 50 *g* Aetznatron andererseits werden je für sich in Wasser gelöst und auf 500 *cc* verdünnt. Beide Lösungen werden, getrennt aufbewahrt, vorräthig gehalten. Der zur Verwendung kommende Kupfervitriol ist genügend rein, wenn man nach Soxhlet (l. c.) reinen Kupfervitriol des Handels einmal umkrystallisirt, indem man die heissgesättigte filtrirte Lösung desselben kalt rührt, die abgeschiedenen Krystalle absaugt, zwischen Filtrirpapier trocken presst und 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausbreitet.

Die Stärke dieser Lösung ist empirisch gewählt und liegt derselben folgende Ueberlegung Fehling's[1]) zu Grunde. Fehling fand nämlich, dass, wenn er zu einem bestimmten Volumen Kupferlösung so viel einer Traubenzuckerlösung zusetzte, bis alles Kupfer reducirt war, auf

[1]) Annalen **72**, 106; Fresenius, quantit. Analyse 6. Aufl Bd. 2. S. 587.

1 Aequivalent Traubenzucker 10 Aequivalente Kupfersulfat kommen, dass also zur Reduction von 5 *g* Traubenzucker 34,639 *g* Kupfersulfat ausreichen. Eine Beobachtung, die mit den neueren Untersuchungen nur insofern übereinstimmt, als dies bei einer ganz bestimmten Concentration der Fehling'schen Lösung, wenn dieselbe nämlich zuvor mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt wurde, zutrifft.

Zur Einstellung der Lösung kann man nach Mohr reinen Traubenzucker verwenden, welcher nach dessen Angaben durch Auflösen von käuflichem Stärkezucker, Filtration der Lösung in einem mit Kork verschlossenen Glastrichter, Krystallisirenlassen, nachheriges Auswaschen mit Alkohol und endlich durch Trocknen über Chlorcalcium genügend rein zu erhalten ist.

Ein gutes Präparat hierzu erhält man auch nach Schwarz[1]), wenn man Rohrzucker invertirt, indem man denselben in 80 procentigen Alkohol, der mit $^1/_{15}$ seines Volumens rauchender Salzsäure versetzt ist, bis zur Sättigung einträgt und ebenfalls in einem Trichter krystallisiren lässt. Durch wiederholtes Auflösen in 80 procentigem Alkohol und Krystallisirenlassen erhält man reinen Traubenzucker, welcher in einem Gefäss getrocknet wird, das man in kochende Kochsalzlösung einstellt und durch welches trockene Luft gesaugt wird.

Nach Soxhlet[2]) verfährt man zur Herstellung einer vorzüglichen Titersubstanz und zur Einstellung wie folgt:

»Man versetzt 500 *cc* 90 procentigen Alkohol mit 20 *cc* rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 45° und gibt in vier bis fünf Portionen 160 *g* gepulverten reinen Rohrzucker zu. In etwa 2 Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Zeigen sich nach 6—8 tägigem Stehen die ersten Krystalle, so schüttelt man die Lösung öfter um und erzielt so nach weiteren 1—2 Tagen eine beträchtliche Menge feinpulvrigen Traubenzuckers, welcher abgesaugt, abgepresst und getrocknet wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol (von 0,810 specifischem Gewicht bei 20°) kann derselbe noch weiter gereinigt werden.«

Zur eigentlichen Titerstellung erhitzt man nun (l. c.) 50 *cc* Fehling'sche Lösung, ohne diese mit Wasser zu verdünnen, mit etwa

---

[1]) Chem. Centralblatt 1872, S. 696; Dingler's polyt. Journ. **205**, 427; diese Zeitschrift **12**, 217.

[2]) Journal f. prakt. Chemie (1880) **21**, 300; diese Zeitschrift **18**, 348 und **20**, 425.

23 *cc* 1 procentiger Traubenzuckerlösung, kocht 2 Minuten und giesst die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter. Ist das Filtrat grün oder grünlich, so ist ohne Weiteres noch Kupfer vorhanden, ist es gelb, so kann doch noch Kupfer vorhanden sein; um dieses zu erkennen, säuert man das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung (dunkle Rothfärbung, grössere Mengen Kupfer, blasse Rosafärbung Spuren, keine Farbenveränderung, frei von Kupfer).

Nach Soxhlet (l. c.) reduciren je 1 *g* der verschiedenen Zuckerarten in 1 procentiger Lösung folgende Mengen unverdünnter Fehling-scher, beziehungsweise der weiter unten erwähnten Sachsse'schen Lösung, respective 100 *cc* der unverdünnten Lösung werden durch nachfolgende Zuckermengen in 1 procentiger Lösung reducirt.

	1 *g* Zucker in 1 procentiger Lösung reducirt		100 *cc* der Lösungen von Fehling / Sachsse werden reducirt in 1 procentiger Lösung durch	
	Fehling	Sachsse	Fehling	Sachsse
	cc	*cc*	*mg*	*mg*
Traubenzucker . . . (Dextrose)	210,4	302,5	475,3	330,5
Invertzucker	202,4	376,0	494,1	266,0

Es wären also nach dieser Tabelle bei Einstellung obiger 50 *cc* Fehling'scher Lösung 23,75 *cc* 1 procentige Traubenzuckerlösung zur vollkommenen Reduction erforderlich.

A. Bornträger[1]) benutzt zur Einstellung eine Invertzuckerlösung, die nach seiner Vorschrift wie folgt hergestellt wird:

»19 *g* reine Saccharose, nach Herzfeld's Vorschrift durch Fällen einer filtrirten Hutzuckerlösung mit Alkohol in der Kälte, Waschen mit starkem Alkohol und Trocknen erhalten, werden mit Wasser und 10 *cc* Salzsäure von 1,1888 specifischen Gewicht bei 15° (= 38 %) oder 20 *cc* Salzsäure von 1,10 specifischem Gewicht (= 20 %) zu 100 *cc* gelöst. Man lässt über Nacht stehen, versetzt 25 *cc* der Lösung mit etwas Lackmustinctur neutralisirt mit Natronlauge und verdünnt auf 1000 *cc*,

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 600. diese Zeitschrift **33**, **474**.

wodurch eine Lösung von 0,5 *g* Invertzucker in 100 *cc* resultirt. Weder durch die geringen Mengen Lackmus noch durch das gebildete Chlornatrium wird die Titration beinträchtigt.«

Zur Einstellung verfährt man zweckmässig nach Bornträger, indem man 10 *cc* Fehling'sche Lösung mit 40 *cc* Wasser verdünnt und nach dem Aufkochen die Zuckerlösung zufliessen lässt. Bei einer Kochdauer von 2 Minuten sollen diese 10 *cc* genau 10,3 *cc* einer 0,5 procentigen Invertzuckerlösung verbrauchen. Die Erkennung des Endpunktes geschieht wie oben erwähnt mit Ferrocyankalium.

An Stelle der Fehling'schen Lösung verwendet Zdenek Peska[1]) eine von Pavy[2]) vorgeschlagene modificirte Kupferlösung in einer Stärke, die etwa $^1/_5$ des Wirkungswerthes der Fehling'schen Lösung ausmacht. Er bereitet die Lösung durch Auflösen von 6,927 *g* Kupfersulfat in Wasser unter Zugabe von 160 *cc* 25 procentigem Salmiakgeist und Auffüllen auf 500 *cc*. Die Seignettesalzlösung erhält er durch Auflösen von 34,5 *g* Seignettesalz, Zugabe von 10 *g* Aetznatron und Verdünnen auf 500 *cc*.

Ost[3]) verwendet eine Kupferkaliumcarbonatlösung, welche, wenn aus reinen Salzen bereitet, gut haltbar ist und vortheilhaft bei Titrationen von Zuckergemischen Verwendung findet, da Rohrzucker neben Invertzucker den Reductionswerth des Letzteren nicht beeinflusst. Er bereitet die Lösung aus 17,5 *g* reinem krystallisirtem Kupfersulfat, 250 *g* Kaliumcarbonat (wasserfrei oder mit Berücksichtigung des Wassergehalts gewogen) und 100 *g* Kaliumbicarbonat durch Auflösen zum Liter. Man soll hierbei die Kupfersulfatlösung langsam in die Lösung der Carbonate eintragen, damit kein erheblicher Verlust an Kohlensäure stattfindet. Sollte die Lösung nicht ganz klar sein, so kann man sie leicht durch Asbest filtriren. Hauptbedingung ist, dass die Carbonate chemisch rein sind und vor Allem keine Silicate enthalten.

An Stelle der Kupferlösungen haben Knapp und Sachsse Quecksilbersalzlösungen zur Verwendung vorgeschlagen. Knapp[4]) bedient sich einer alkalischen Quecksilbercyanidlösung, die er durch Auflösen von 10 *g* reinem trockenem Cyanquecksilber, unter Zusatz von 100 *cc* Natronlauge von 1,145 specifischem Gewicht und Verdünnen zum Liter erhält.

---

1) Diese Zeitschrift **35**, 93.
2) Diese Zeitschrift **19**, 98 u. **22**, 447.
3) Diese Zeitschrift **29**, 637 und **30**, 631.
4) Annalen **154**, 252; diese Zeitschrift **9**, 395.

Sachsse[1]) verwendet eine alkalische Quecksilberjodidlösung, die man durch Auflösen von 18 *g* reinem, trockenem Mercurijodid unter Zugabe von 25 *g* Jodkalium, Lösen in wenig Wasser, Zufügen einer Lösung von 80 *g* reinem Kaliumhydroxyd und Verdünnen zum Liter erhält. Zur Einstellung verwendet man zweckmässig 100 *cc*, gibt eine bestimmte Menge 1 procentiger Zuckerlösung zu, kocht 2—3 Minuten und prüft endlich das Filtrat auf Quecksilber mit Zinnchlorür.

Zur volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs wurde von v. Liebig[2]) eine Methode ausgearbeitet, welche auf der Ausfällbarkeit desselben mit Mercurinitrat beruht. Zur Ausführung benutzt man eine empirische Lösung, von welcher 1 *cc* 0,01 *g* Harnstoff anzeigt. Die Maassflüssigkeit wird hergestellt, indem man 77,2 *g* reines, im Wasserbad getrocknetes Quecksilberoxyd, das auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen darf, in einer Porzellanschale in wenig reiner Salpetersäure auflöst, zur Syrupdicke eindampft und zum Liter verdünnt. Ein etwa entstehender Niederschlag kann durch Zugabe von etwas Salpetersäure wieder in Lösung gebracht werden. Zur Controle der Maassflüssigkeit kann man reinen Harnstoff verwenden. 0,1 *g* desselben werden in 10 *cc* Wasser gelöst und mit 10 *cc* obiger Lösung versetzt. Beim Zutröpfeln einer Sodalösung zu einem Tropfen herausgenommener Lösung darf keine Gelbfärbung zu bemerken sein. Man beobachtet diese Reaction am besten auf einem Uhrglas mit schwarzer Unterlage. Empfehlenswerth ist ferner, wenn man vor der Titration eine geringe Menge Soda zugibt, wodurch sich etwas Niederschlag abscheidet, so dass die Gelbfärbung leichter zu erkennen ist.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Gerbsäure sei nur das von Löwenthal[3]) zuerst angewandte Verfahren hier kurz erwähnt. Dasselbe beruht bekanntlich auf der Oxydation von Gerbsäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Indigokarmin.

Hierzu sind folgende Maassflüssigkeiten erforderlich:

1. Eine Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), welche entweder gegen Oxalsäure oder metallisches Eisen, beziehungsweise gegen chemisch reines Tannin, eingestellt wird. Nach Neubauer entsprechen 63 *g* Oxalsäure, beziehungsweise 56 *g* Eisen, 41,57 *g*

---

[1]) Diese Zeitschrift **16**, 121.

[2]) Annales **80**, 123; **85**, 289, 312.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **81**, 150; Neubauer, diese Zeitschrift **10**, 1.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Galläpfelgerbsäure (Tannin). Dieses Verhältniss bezieht sich jedoch nur auf Tannin, und sind für die verschiedenen Gerbstoffsubstanzen stets wechselnde Verhältnisszahlen ermittelt worden. Es ist also in jedem Falle bei der Berechnung immer die gewählte Constante anzugeben.

2. Eine Tanninlösung. Chemisch reines, bei 100° getrocknetes Tannin in Mengen von $^1/_2$—1 *g* zum Liter gelöst. Zur Prüfung desselben kann man nach Neubauer (Fresenius, Quantitative Analyse) das specifische Gewicht der Lösung vor und nach der Entgerbung benutzen.

3. Eine Indigocarminlösung. 40 *g* teigförmiges Indigocarmin werden in Wasser gelöst, 40 *cc* concentrirte Schwefelsäure zugegeben und mit Wasser zum Liter verdünnt. Das Indigocarmin ist für diesen Zweck brauchbar, wenn 20 *cc* obiger Lösung mit $^3/_4$ *l* Wasser verdünnt beim Titriren mit Chamäleon aus der schliesslich eintretenden grünlichen Nüance in ein reines Goldgelb umschlagen, ohne dass röthliche oder bräunliche Zwischentöne auftreten.

Zur Einstellung verdünnt man 20 *cc* der Indigolösung in einer Porzellanschale mit $^3/_4$ *l* destillirtem Wasser und lässt hierauf unter stetem starkem Umrühren anfangs rascher, später nur langsam tropfenweise die Chamäleonlösung zufliessen, bis eine dunkelgrüne, hellgrüne, endlich gelbgrüne Färbung entsteht, welche auf Zusatz eines weiteren Tropfens in reines Goldgelb umschlägt.

Nachdem man so den Wirkungswerth gegenüber Indigolösung festgelegt, schreitet man zur Titerstellung mit Tanninlösung und verfährt hierbei mit 20 *cc* Indigolösung und 10 *cc* Tanninlösung bei gleicher Verdünnung genau nach der oben angegebenen Weise. Nach Abzug der für die Indigolösung allein verbrauchten Menge Permanganat erhält man auf einfache Weise die den 10 *cc* Tanninlösung entsprechende Menge und hieraus durch Division den Wirkungswerth eines Cubikcentimeters. Zweckmässig verdünnt man die Indigolösung nach der Einstellung so, dass etwa gleiche Volumina Indigo und Chamäleon sich sättigen.

Ueber die Ausführung der Titration gibt Paul Sisley[1]) einige nähere Anhaltspunkte. Nach ihm soll der Hahn der Permanganatbürette höchstens 1 *cm* von der Oberfläche der zu titrirenden Flüssigkeit entfernt sein, und soll man bei der Titration anfangs tropfenweise, 1 Tropfen pro Secunde, Permanganat zufliessen lassen, gegen das Ende

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. sér.) **9**, 755; diese Zeitschrift **34**, 102.

sogar bis 3 Secunden warten und stets in der gleichen Richtung umrühren. Die Titration ist nach dem Verfasser beendigt, wenn die gelbliche Färbung der Lösung einen Stich in's Grüne angenommen hat.

Zur Titration von Phenol benutzt man bekanntlich am zweckmässigsten nach Koppeschaar's[1]) Vorschlag Bromwasser, beziehungsweise eine Lösung von bekanntem Bromgehalt.

Koppeschaar verwendet folgende Maassflüssigkeiten:

1. Eine Thiosulfatlösung, gleichwerthig einer Lösung von 5 *g* Jod im Liter (circa $^1/_2$ normal).
2. Bromwasser von solcher Stärke, dass 50 *cc* nach Zersetzung mit Jodkalium 18—20 *cc* obiger Thiosulfatlösung erfordern.
3. Eine Jodkaliumlösung, 125 *g* im Liter enthaltend.

Das Bromwasser wird eingestellt, indem man 50 *cc* desselben mit 5 *cc* der Jodkaliumlösung in einem verschlossenen Glase zusammenbringt und nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde mit Thiosulfat unter Benutzung von Stärke bis zum Verschwinden der Blaufärbung titrirt.

Will man sich einer Lösung von bekanntem Bromgehalt bedienen, so verwendet man hierzu eine Natriumbromid-bromatlösung, die man in solcher Stärke herstellt, dass 50 *cc* derselben mit 10 *cc* obiger Jodkaliumlösung auf Zugabe von 5 *cc* concentrirter Salzsäure und, nachdem man auf 100 *cc* verdünnt hat, 86—95 *cc* Thiosulfat erfordern.

Die Reactionen vollziehen sich nach folgendem Formelbild:

1. $C_6H_5OH + 6Br = C_6H_2Br_3OH + 3HBr.$
2. $5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 6Br.$

Zur Herstellung der Lösung übersättigt man reine Natronlauge mit Brom, dampft zur Trockne ab und zerreibt den Rückstand. 9 *g* desselben, zum Liter verdünnt, ergeben meist eine zu starke Lösung, die durch entsprechendes Verdünnen leicht auf den richtigen Gehalt gebracht werden kann.

Ein ähnliches Salzgemisch wird nach einem Erlass der Steuerbehörde ebenfalls als Titersubstanz bei Bestimmung der »Aufnahmefähigkeit von Brom« in dem zu Denaturirungszwecken dienenden Holzgeist benutzt.

Man soll hierzu 2,447 *g* reinstes Kaliumbromat und 8,719 *g* Kaliumbromid 2 Stunden bei 100° trocknen, im Exsiccator abkühlen lassen, abwiegen und zum Liter verdünnen.

100 *cc* dieser Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, enthalten 0,703 *g* freies Brom.

[1]) Diese Zeitschrift **15**, 233.

Tabelle zur Berechnung der Urtitersubstanzen.[1])

a) für Alkalimetrie und Acidimetrie.

	Molecular-Gewicht	1 Liter Normal-Lösung enthält *g*	Logarithmus	0,1 *g* Urtitersubstanz entsprechen Cubikcentimeter 1/10 N.-Lösung *cc*	Logarithmus
Ammoniumchlorid NH_4Cl . . .	53,53	53,53	72860	18,68	27140
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ . .	132,22	66,11	17973	15,13	17973
Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$ . .	118,06	59,03	77107	16,94	22893
Borax $Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ . . .	382,30	191,15	281375	5,23	71863
Borax (wasserfrei) $Na_2B_4O_7$ . .	202,10	101,05	004535	9,896	99546
Calciumcarbonat $CaCO_3$ . . . (Kalkspath	100,00	50,00	69897	20,00	30103
Jodsäure HJO_3	175,86	175,86	24517	5,686	75483
Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ . . .	389,86	389,86	590906	2,565	40909
Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ . . .	294,5	147,25	168055	6,791	83194
Kaliumtetraoxalat KHC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$	254,22	84,74	92809	11,80	07191
Natrium-Metall Na	23,05	23,05	36267	43,39	63733
Natriumbicarbonat $NaHCO_3$ . .	84,06	84.06	92459	11,896[2])	07541
Natriumcarbonat Na_2CO_3, $10H_2O$	286,30	143,15	15579	6,986	84421
Natriumcarbonat (Entwässert) Na_2CO_3	106,10	53,05	72469	18,85	27531
Natriumoxalat (Geglüht) $Na_2C_2O_4$	134,10	67,05	82640	14,914	17360
Oxalsäure (kryst.) $C_2O_4H_2$, $2H_2O$	126,06	63,03	79955	15,865	20045
Oxalsäure (wasserfrei) $C_2O_4H_2$.	90,02	45,01	65331	22,217	34669
Weinstein $KHC_4H_4O_6$	188,20	188,2	27462	5,3135	72538

b) Für Kaliumpermanganat.

	Molecular-Gewicht	1 Liter Normal-Lösung enthält *g*	Logarithmus	0,1 *g* Urtitersubstanz entsprechen Cubikcentimeter 1/10 N.-Lösung *cc*	Logarithmus
Bleioxalat PbC_2O_4	294.9	147,45	168645	6,782	831355
Eisen-Metall Fe	56,00	56,00	74819	17,86	25181
Eisenammoniakalaun $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4$, $24H_2O$ . .	964,88	482,44	68344,6	2,073	316554
Eisenoxyd Fe_2O_3	160,0	80,00	90309	12,50	09691
Ferroammonsulfat $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ . . .	392,4	392,4	59373	2,5484	40627

[1]) Die hier angeführten Zahlen sind sämmtlich der von der deutschen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Atomgewichtstabelle entnommen; vergl. diese Zeitschrift **40**, 692 und **41**, 139.

[2]) Auf geglühtes Bicarbonat bezogen = 23,79 *cc*.

	Molecular-Gewicht	1 Liter Normal-lösung enthält g	Logarithmus	0,1 g Urtiter-substanz entsprechen Cubikcenti-meter 1/10 N.-Lösung cc	Logarithmus
Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6, 3H_2O$	422,9	422,9	62624	2,365	37376
Ferronatriumsulfat $Na_2Fe(SO_4)_2, 4H_2O$	366,3	366,3	56384	2,730	43616
Ferrooxalat FeC_2O_4	144,0	72,0	85733	13,89	14267
Kaliumpermanganat $KMnO_4$ . .	158,15	31,63	50010	31,616	49990
Kaliumtetraoxalat $KHC_2O_4, C_2O_4H_2, 2H_2O$	254,22	63,555	80315	15,735	19685
Manganosulfat $MnSO_4, 7H_2O$.	277,2	138,6	14176	7,215	85824
Natriumoxalat $Na_2C_2O_4$ . . .	134,1	67,05	82640	14,914	17360
Oxalsäure $H_2C_2O_4, 2H_2O_2$ . .	126,06	63,03	79955	15,865	20045
Oxalsäure (entwässert) $H_2C_4O_2$.	90,02	45,01	65331	22,217	34669
Schwefelcyanblei $Pb(CNS)_2$ . .	323,10	26,925	43008	37,15	56992
Silbernitrit $AgNO_2$	153,07	76,985	88640,5	12,99	113595
Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 . .	34,02	17,01	23070	58,79	76930

c) Für Jodometrie.

Arsenige Säure As_2O_3	198,0	49,5	69461	20,20	30539
Jod J	126,85	126,85	10329	7,883	89671
Jodsäure HJO_3 (In neutraler Lösung nach Riegler) . . .	175,86	175,86	24517	5,686	75483
Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ . . .	389,86	32,4883	51172,4	30,78	488276
Kaliumbromat $KBrO_3$	167,11	27,851	44484,5	35,905	555155
Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ . . .	294,5	49,0833	69092,7	20,374	309073
Kaliumjodat KJO_3	214,0	35,666	55225	28,04	44775
Natriumbromat $NaBrO_3$ . . .	151,01	25,1683	400846	39,73	599154
Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3, 5H_2O$	248,32	248,32	395014	4,027	60499

d) Für Fällungsmethoden.

Baryumchlorid $BaCl_2, 2H_2O$ . .	244,34	122,17	086965	8,185	913035
Bleiacetat $Pb(CH_3COO)_2, 3H_2O$.	379,02	189,51	277633	5,277	722367
Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$	330,98	165,49	218748	6,043	781252
Kaliumchromat K_2CrO_4 . . .	194,40	97,20	98767	10,287	01233
Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ . .	294,5	73,625	867025	13,582	132975
Kaliumjodid KJ	166,0	166,0	22011	6,024	77989
Kaliumsulfat K_2SO_4	174,36	87,18	94042	11,47	05958
Natriumchlorid NaCl	58,50	58,50	76716	17,094	23284
Quecksilberchlorid $HgCl_2$ . . .	271,2	135,6	13226	7,3747	86774
Silber (Metall) Ag	107,93	107,93	03314	9,265	96686
Silbernitrat $AgNO_3$	169,97	169,97	230372	5,883	769628

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium.

Von

F. M. Litterscheid.

Wir kennen bereits zwei Titrirmethoden für Kupfer, welche sich auf die Thatsache gründen, dass überschüssiges Jodkalium aus neutralen oder schwach sauren Kupferoxydsalzlösungen das Kupfer in Gestalt von Kupferjodür unter gleichzeitiger Jodentbindung niederschlägt.

Nach der Jodidmethode[1]) ermittelt man mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Zugrundelegung folgender Gleichung:

$$\text{(I)}\quad 2\,CuSO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,J$$

die Menge Jod, welche beim Zusammenbringen einer Kupferoxydsalzlösung mit Jodkalium freigemacht wird.

Nach der Vitali'schen Methode[2]) scheidet man aus neutraler Kupferoxydsalzlösung zwar auch im Sinne obiger Gleichung Kupferjodür und freies Jod ab, doch wird das letztere zur Oxydation von schwefliger Säure verbraucht, die man in genau ausreichender Menge mit Hülfe von Stärkelösung zufügt. Die saure Flüssigkeit wird mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge oder $^1/_{10}$ Normal-Natriumcarbonatlösung titrirt und der Berechnung folgende Reactionsgleichung zu Grunde gelegt:

$$\text{(II)}\quad 2\,CuSO_4 + 2\,KJ + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2J_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Versetzt man eine zuvor mit schwefliger Säure vermischte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung mit Jodkaliumlösung in geringem Ueberschuss, so wird das sich in Lösung befindende Kupfer ohne Jodabscheidung völlig[3]) als Kupferjodür niedergeschlagen. Ist die Kupferlösung sehr verdünnt, so erfolgt die Abscheidung des Kupferjodürs erst nach messbarer Zeit. Man kann diesen Vorgang ebenfalls durch die Gleichung II ausdrücken.

Auf dieser Thatsache lässt sich eine weitere Methode der Kupferbestimmung mit Jodkalium aufbauen, indem man die Menge Jodkalium misst, welche unter den angegebenen Bedingungen zum Ausfällen des Kupfers in Gestalt von Kupferjodür verbraucht wird. Die Anwendung einer derartigen Methode hat naturgemäss die Abwesenheit anderer, unter den obwaltenden Verhältnissen gleichfalls mit Jodkalium fällbarer

---

1) Mohr's Lehrbuch f. Titrirmethoden, 6. Aufl., S. 329.

2) Boll. chim. farm. 33, 257 (1894); Chemiker-Zeitung 18, R. 196; diese Zeitschrift 36, 308.

3) Das Kupferjodür kann unter diesen Bedingungen als praktisch unlöslich bezeichnet werden.

Basen (wie Blei, Quecksilber etc.), ferner die Abwesenheit von Halogenwasserstoff und solchen Körpern, welche aus Jodkalium Jod frei zu machen vermögen, zur Voraussetzung. Diese Forderungen scheinen von vornherein den Gebrauch dieses maassanalytischen Verfahrens auf wenige Fälle der Praxis zu beschränken, indessen ist dies nur scheinbar der Fall, wie die untenstehenden Beispiele bereits zeigen.

Im Folgenden soll vorerst ausgeführt werden, wie sich das Verfahren im einfachsten Falle gestaltet, nämlich bei der Bestimmung des Kupfers in neutraler, schwach schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung, die frei von anderen Basen ist. Eine derartige Lösung kann zum Beispiel bei der Trennung des Kupfers von anderen Basen aus quantitativ gesammeltem Kupfersulfid erhalten werden, indem man die Lösung desselben in Salpetersäure mit Ammoniak übersättigt, eine Minute zum Kochen erhitzt[1]) und sodann mit Essigsäure sauer macht. Schwach salpetersaure Lösungen beeinträchtigen übrigens, wie eingehende Versuche zeigten, die Genauigkeit der Analysenresultate nicht merklich.

An Maassflüssigkeiten sind erforderlich:

$^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung,
$^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung,
$^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung (16,6 *g* KJ : 1000 *cc*).

Das zur Herstellung der Maassflüssigkeit dienende Jodkalium muss frei von Jodat, Chlorid und Bromid sein. Die Haltbarkeit der Lösung wird durch gelegentlichen Zusatz von etwas schwefliger Säure gefördert.

Die Normirung der Jodkaliumlösung kann mit gleichem Ergebniss in zweierlei Weise geschehen. Entweder man lässt zu 20 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, der man eine Spur salpetrigsaures Kalium und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, sowie frisch bereitete Stärkelösung zugesetzt hat, tropfenweise von der einzustellenden Jodkaliumlösung bis zur bleibenden bläulich-grünen Färbung zufliessen. Der Farbenumschlag ist bei Anwendung einer Spur salpetrigsauren Kaliums äusserst scharf, besonders, wenn man gegen Ende der Titration noch etwas Stärkelösung hinzugibt.

---

[1]) Nach Low muss man zur völligen Abstumpfung der Salpetersäure mit überschüssigem Ammoniak eine Minute sieden, da eine kalt übersättigte salpetersaure Kupfersalzlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure aus Jodkalium noch Jod frei macht. — Eng. and min. Journ. 1895, S. 124; durch Classen, angew. Methoden d. analyt. Chemie 1901, S. 84.

Oder man fügt zu 20 *cc* der einzustellenden Jodkaliumlösung 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung hinzu und ermittelt den Ueberschuss der letzteren nach Zusatz von 10 *cc* verdünnter Salpetersäure mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung — 5 *cc* kalt gesättigte Eisenalaunlösung als Indicator — nach Volhard.

Nach der Formel:

$$2\,(CuSO_4 + 5\,H_2O) + 2\,KJ + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2J_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4 + 5\,H_2O$$

499,48 332

24,974 16,6 zeigt der Verbrauch von 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung 0,024974 *g* $CuSO_4 + 5\,H_2O$ an, oder 0,00796 *g* CuO oder 0,00636 *g* Cu. Demnach sind zur Abscheidung von 0,1 *g* Cu als Kupferjodür etwa 16 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung erforderlich.

Die Ausführung der Analyse geschieht in folgender Weise: Man versetzt die möglichst concentrirte, neutrale oder schwach saure Kupferoxydsalzlösung, die zur Erzielung grösserer Genauigkeit nicht weniger als eine 0,1 *g* Cu[1]) entsprechende Menge Kupfersalz enthalten soll, im Messkolben (von 200—500 *cc* Inhalt) mit einigen Cubikcentimetern schwefliger Säure und lässt einen nicht allzu grossen Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung hinzufliessen. Man lässt eine Stunde ruhig stehen, damit der anfänglich fein vertheilte Niederschlag von Kupferjodür in grob krystallinische, leicht abfiltrirbare Form übergeht, und füllt alsdann mit destillirtem Wasser zur Marke auf. Uebrigens hat sich das Kupferjodür nach 4—6 stündigem Stehen meist so vollständig abgesetzt, dass man der überstehenden Flüssigkeit bei einiger Vorsicht direct einen aliquoten Theil entnehmen kann.

Zu einem aliquoten Theil des Filtrates oder der klar abpipettirten Flüssigkeit lässt man einen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung hinzufliessen und fügt sodann etwa 10 *cc* verdünnte Salpetersäure hinzu. Dass man Silberlösung im Ueberschuss zugesetzt hat, ist unschwer an dem Zusammenballen des abgeschiedenen Jodsilbers zu erkennen. Diesen Ueberschuss titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung nach Zusatz von 10 *cc* kalt gesättigter Eisenalaunlösung zurück. Die schweflige Säure wirkt hierbei nicht im Geringsten störend.

---

1) Bei grossen Mengen Cu ist auf das Volumen des Cu_2J_2-Niederschlags Rücksicht zu nehmen. Am besten nimmt man in diesem Falle die Abscheidung des Cu_2J_2 in geräumigen Messkolben vor.

Berechnung: Angenommen man habe 0,5 *g* ($CuSO_4 + 5 H_2O$) in schwach schwefelsaurer Lösung im 200 *cc*-Messkolben, wie oben erörtert, mit 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung behandelt, zu 100 *cc* des Filtrates überschüssige $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, und zwar 10 *cc* hinzugefügt, und es seien zur Rücktitration des Ueberschusses 7,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung erforderlich gewesen.

Da 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung entspricht, so waren in 100 *cc* des Filtrates $10 - 7,5 = 2,5$ *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung oder in 200 *cc* $2 \times 2,5 = 5$ *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung unverändert geblieben.

Mithin wurden zur Ueberführung von 0,5 *g* ($CuSO_4 + 5 H_2O$) in Kupferjodür $25 - 5 = 20$ *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht:

$1\,cc \frac{KJ}{10}$ Normal $= 0,024974\,g$ $CuSO_4 + 5 H_2O$,

20 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung $= 0,49948\,g$ ($CuSO_4 + 5 H_2O$) $=$ 25,44 % Cu.

Die unten stehenden Analysen[1]) sind mit einer Lösung aus reinem, zerriebenem und zwischen Fliesspapier abgepresstem Kupfersulfat (1 : 10) ausgeführt worden.

Cubikcentimeter Kupfersulfatlösung 1:10	Schwach angesäuert mit	Verbrauch an $^1/_{10}$ Norm.-KJ	Berechnete Menge Kupfer in Grammen	Gefundene Menge Kupfer in Grammen	Berechnete Menge Kupfer in %	Gefundene Menge Kupfer in %	Differenz %	
5	—	20	0,1273	0,1272	25,46	25,44	— 0,02	Die grösste Gesammtdifferenz beträgt zwischen den gefundenen Werthen 0,19 %.
In 8 Versuchen wurde stets dasselbe gefunden.								
10	—	39,9	0,2546	0,2537	25,46	25,37	— 0,09	
5	H_2SO_4	20 in 4 Vers.	0,1273	0,1272	25,46	25,44	— 0,02	
5	HNO_3	20 in 3 Vers.	0,1273	0,1272	25,46	25,44	— 0,02	
10	„	40,1	0,2546	0,2550	25,46	25,50	+ 0,04	
5	„	19,9	0,1273	0,1265	25,46	25,31	— 0,15	
5	$CH_3 . COOH$	20	0,1273	0,1272	25,46	25,44	— 0,02	

[1]) Sämmtliche Messgeräthe wurden controlirt; die Maassflüssigkeiten kamen bei 15°, der Aichtemperatur der Messgeräthe, zur Verwendung.

Im Folgenden werden einige Anpassungen dieser maassanalytischen Methode an häufiger wiederkehrende Fälle der Praxis ausgeführt.

Zur eigenen Controle wurden indessen nicht fertige Legirungen, sondern Lösungen, welche meist je 0,1273 *g* Kupfer = 5 *cc* $CuSO_4 + 5H_2O$ (1:10) und die übrigen Metalle in einem der Zusammensetzung der betreffenden Legirungen entsprechenden Verhältniss gelöst enthielten, analysirt.

Kupfer und Silber.[1])

Man löst eine genau gewogene Menge der Legirung, etwa 1 *g*, in Salpetersäure auf, verdampft zur Vertreibung der salpetrigen Säure und des grössten Theiles der Salpetersäure nach Zusatz von circa 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure bis nahezu zur Trockne. Hieraus verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 50 *cc*. Ist die Legirung sehr silberhaltig, so führt man eventuell abgeschiedenes Silbersulfat[2]) durch Erwärmen in Lösung über.

a) Silberbestimmung. In der kalten Flüssigkeit kann man das Silber mit $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung titriren. Zu diesem Zwecke fügt man eine Spur salpetrigsaures Kalium (1 Tropfen einer Lösung 1:20) und frische Stärkelösung hinzu und lässt $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung bis zur bleibenden bläulich-grünen Färbung tropfenweise hinzufliessen. Der Farbenumschlag ist bei Anwendung nur einer Spur salpetrigsauren Salzes und besonders, wenn man gegen Ende der Titration noch einige Cubikcentimeter Stärkelösung hinzugibt, äusserst scharf.

Der Verbrauch jedes Cubikcentimeters $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung zeigt die Gegenwart von 0,0107934 *g* Ag an.

Kupferbestimmung. Man schätzt hierauf approximativ die Kupfermenge, welche in der Lösung der Legirung vorhanden ist, indem man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung als Centigramme von der angewendeten Menge der Legirung abzieht. Hatte man zum Beispiel 0,986 *g* einer Silber-Kupferlegirung gelöst und zur Titration des Silbers 62,6 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung gebraucht, so ist 0,986 — 0,626 = 0,360 *g* die in der Lösung annähernd vorhandene Kupfermenge.

Findet man hierbei, dass der Gehalt an Kupfer den an Silber weit übertrifft, so spült man den gesammten Inhalt des Gefässes, in

---

[1]) Silbermünzen.

[2]) Silbersulfat ist in kochendem Wasser (1:70) löslich, leichter jedoch bei Gegenwart von Schwefelsäure.

dem man die Silbertitration vornahm, in einen genügend grossen Messkolben (200 *cc* oder mehr), fügt einige Cubikcentimeter schweflige Säure und für je 0,1 *g* approximativ geschätztes Kupfer 20 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung hinzu. Nach einstündigem Stehen füllt man mit destillirtem Wasser zur Marke auf und bestimmt in einem aliquoten Theile das Kupfer in der oben erörterten Weise.

Tritt jedoch der Gehalt an Silber nahe an den approximativ geschätzten Kupfergehalt heran oder übersteigt er den letzteren, so muss man mit Rücksicht auf das grosse Volumen des Jodsilberniederschlags diesen abfiltriren, gut auswaschen und mit dem Filtrate in der angegebenen Weise verfahren.

Es wurde ein Gemisch aus

100 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lösung = 1,07934 *g* Ag und
5 « [$CuSO_4 + 5H_2O$]-Lösung (1:10) = 0,1273 « Cu, entsprechend 1,2066 *g* einer Legirung aus 89,45 % Ag und 10,55 % Cu analysirt. Zur Bindung des Silbers waren 100 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung erforderlich = 89,45 % Ag, zur Bindung des Kupfers 19,9 *cc* = 10,48 % Cu.

	Gefunden	Berechnet
Ag	= 89,45 %	89,45 %
Cu	= 10,48 «	10,55 «.

Enthält die Kupfer-Silberlegirung auch noch Wismuth[1]), so ermittelt man in einem aliquoten Theile der von salpetriger Säure und dem Salpetersäureüberschuss befreiten Lösung das Silber nach der Volhard'schen Methode. In einem anderen aliquoten Theil fällt man das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt im eingedampften Filtrate das Wismuth als $BiOCl$. Das Filtrat vom Wismuthoxychlorid wird nach Zusatz von wenig Salzsäure in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das gebildete Kupfersulfid nach dem Auswaschen in wenig chlorfreier Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird nach der Uebersättigung mit Ammoniak[2]) und nach darauf folgendem Ansäuern mit Essigsäure zur maassanalytischen Kupferbestimmung verwandt.

Kupfer und Wismuth.

In der auf ein kleines Volumen eingedampften salpetersauren Lösung der Legirung scheidet man das Wismuth als basisch-kohlensaures Salz mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak ab. Das mit Schwefelsäure

---

1) Zum Beispiel deutsche Silbermünzen (0,5—0,6 % Bi).

2) Vergl. S. 220.

schwach angesäuerte Filtrat oder ein aliquoter Theil dient zur Kupferbestimmung.

Im 200 *cc*-Messkolben wurde eine Mischung aus 5 *cc* einer Wismuthnitratlösung (1 : 10) in HNO_3 und 5 *cc* [$CuSO_4 + 5 H_2O$] 1 : 10 zur Fällung des Wismuths nach den Regeln der Analyse mit Ammoncarbonat und etwas Ammoniak behandelt und in 100 *cc* der auf 200 *cc* aufgefüllten, filtrirten Flüssigkeit das Kupfer bestimmt. Hierzu waren 10 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung erforderlich, also 20 *cc* für die gesammte Kupfermenge. Die angewandten 5 *cc* Kupfersulfatlösung enthielten 0,1273 *g* Cu, gefunden wurden 0,1272 *g* Cu.

Kupfer und Nickel.[1])

Die Legirung wird in genau gewogener Menge (ungefähr 0,5—1 *g*) in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 5—10 *cc* verdünnter Schwefelsäure nahezu zur Trockne eingedampft. Man spült mit destillirtem Wasser quantitativ in einen 250 *cc* (eventuell 500 *cc*) Messkolben, fügt einige Cubikcentimeter schweflige Säure und einen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung hinzu. Nach einstündigem Stehen füllt man zur Marke auf.

a) Kupferbestimmung. Man ermittelt in 100 *cc* (beziehungsweise 200 *cc*) des klaren Filtrates den Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung. Selbst bei ganz geringem Kupfergehalt ist trotz der Grünfärbung der Nickelsalzlösung der Eintritt der Endreaction bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung noch gut zu erkennen.

b) Nickelbestimmung. Hierzu verwendet man weitere 100 *cc* (beziehungsweise 200 *cc*) des kupferfreien, klaren Filtrates.

Zur Analyse wurde eine Mischung aus 5 *cc* Kupfersulfatlösung (1 : 10) und 30 *cc* Nickelsulfatlösung (1 : 10) verwandt. Zur Bindung des Kupfers waren 20,1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung erforderlich, mithin also wurden 0,1278 *g* Cu gefunden. Die theoretische Kupfermenge beträgt 0,1273 *g*.

Kupfer und Zink.[2])

Man verfährt, wie bei der Bestimmung des Kupfers neben Nickel angegeben ist, und bestimmt das Zink in 100 *cc* (eventuell 200 *cc*) des kupferfreien Filtrates.

---

[1]) Deutsche und belgische Scheidemünzen.

[2]) Messing, unächtes Blattgold etc.

In obiger Weise wurde ein Gemisch aus 10 *cc* Kupfersulfatlösung (1:10) und 5 *cc* Zinksulfatlösung (1:10) analysirt und zur Bindung der ganzen Kupfermenge 40,1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung verbraucht.

Demnach waren anstatt der theoretischen Menge Cu = 0,2546 *g* gefunden worden Cu = 0,2550 *g*.

Kupfer, Nickel, Zink.[1]

Da weder die Gegenwart des Nickels noch des Zinks bei der maassanalytischen Bestimmung des Kupfers nach dem geschilderten Verfahren störend wirkt, so behandelt man die Legirung, wie für die Bestimmung des Kupfers neben Nickel angegeben ist. Nickel und Zink werden aus demselben aliquoten Theile bestimmt.

Ist neben Kupfer, Nickel und Zink noch Silber vorhanden[2]), so combinirt man die bei der Bestimmung des Kupfers neben Silber, sowie des Kupfers neben Nickel und Zink erörterten Verfahren.

In einer grösseren Analysenreihe betrug der höchste Unterschied zwischen theoretischer und gefundener Kupfermenge 0,15 %.

Kupfer, Zink und Blei.[3]

Zuerst wird das Blei als Sulfat bestimmt. Das Filtrat versetzt man im 250 *cc* (eventuell 500 *cc*)-Messkolben mit etwas schwefliger Säure und überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung. Hierauf ermittelt man in der öfters geschilderten Weise in je 100 *cc* (eventuell 200 *cc*) des kupferfreien Filtrates:

1. den Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Jodkaliumlösung,
2. das Zink.

Bei der Analyse einer Mischung, die aus 15 *cc* Kupfersulfatlösung (1:10), 10 *cc* Zinksulfatlösung (1:10) und 2 *cc* Bleiacetatlösung (1:10) hergestellt worden war, wurden anstatt der theoretischen Kupfermenge = 0,3819 *g* gefunden = 0,3795 *g*.

Kupfer, Zink und Zinn (Eisen).[4]

Um das Zinn beim Lösen der Legirung vollständig als reine Metazinnsäure abzuscheiden[5]), löst man die genau gewogene Legirung,

---

1) Neusilber etc.

2) Zum Beispiel in Schweizer Scheidemünzen.

3) Gewisse Messingsorten. Kleine Mengen von Eisen wirken nicht störend.

4) Zum Beispiel Bronzemünzen.

5) Busse, diese Zeitschrift 17, 53.

etwa 0,6—1 *g*, in ungefähr 6 *cc* Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht und fügt nach und nach 3 *cc* Wasser hinzu. Wenn die Legirung völlig zersetzt ist, verdünnt man mit heissem Wasser (circa 50 *cc*) und sammelt die Metazinnsäure nach dem Absetzen quantitativ. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, eine Minute zum Sieden erhitzt, hierauf mit Essigsäure angesäuert und zur Bestimmung des Kupfers und Zinks, eventuell des Eisens, in der oben geschilderten Weise benutzt.

Die Analysen wurden mit einer Flüssigkeit ausgeführt, die bei der Behandlung von 10 *cc* (zur Trockne verdampfter) Kupfersulfatlösung (1 : 10), einigen Stückchen metallischen Zinn's und Zink's (circa 1 *g*) mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 erhalten war. Die Resultate differirten mit dem für Kupfer berechneten Werthe nur um 0,15 %.

Marburg a. d. Lahn, Pharmac.-chem. Institut, November 1901.

Eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Thymols.

Von

Dr. Emil Zdarek.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium für medicinische Chemie in Wien.)

Zu den empfindlichen Reactionen auf Thymol gehört die mit Bromwasser. Nach Eduard Hirschsohn[1]) »reagirt Bromwasser gegen Thymol stärker als gegen Carbolsäure, denn es gibt gegen Thymol bei einer Verdünnung von 1 : 60,000 sofort eine Trübung, während eine solche bei Carbolsäure erst nach 24 Stunden eintritt.« Die Reaction des Bromwassers gegen Carbolsäure wurde zuerst von Landolt[2]) zur quantitativen Bestimmung der letzteren verwerthet, später wurde dann von Dr. W. F. Koppeschaar[3]) eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Phenols ausgearbeitet, wobei die Carbolsäure mit Bromwasser von bestimmtem Gehalt als Tribromphenol gefällt, und das über-

1) Pharm. Journ. and Transact. [3. sér.] No. 576, S. 21; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 2306; diese Zeitschrift **22**, 574.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **4**, 770; diese Zeitschrift **11**, 93.

3) Diese Zeitschrift **15**, 233

schüssige Brom dann nach Hinzufügen von Jodkalium und Stärkelösung mit Natriumthiosulfat bestimmt wird.

Bei der Ausführung einer Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Thymols habe ich versucht, das Verfahren mit Brom auch für Thymol anzuwenden, und bin dabei zu brauchbaren Resultaten gelangt.

Die von Koppeschaar für die Bestimmung des Phenols angegebenen Reagentien wurden beibehalten, nur die Bromlösung wurde doppelt so stark genommen. Man benöthigt also für die Bestimmung des Thymols folgender Flüssigkeiten:

1. Eine wässerige Lösung von Natriumthiosulfat, welche einer 5 *g* Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht, daher 9,76 *g* krystallisirtes Natriumhyposulfit im Liter enthält.
2. Eine wässerige Jodkaliumlösung, die 125 *g* Jodkalium im Liter enthält.
3. Eine wässerige Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium im Verhältniss von 5 Moleculargewichten des ersteren zu 1 Moleculargewicht des letzteren; diese Lösung wird aus 3,571 *g* trockenem bromsaurem Natrium und 12,178 *g* trockenem Bromnatrium und der nöthigen Wassermenge auf 1 *l* hergestellt. Mischt man 25 *cc* dieser Lösung mit 10 *cc* der unter 2. angeführten Jodkaliumlösung und mit 5 *cc* concentrirter Salzsäure, so werden für das frei gemachte Brom 90 *cc* der in 1. angeführten Natriumthiosulfatlösung verbraucht.
4. Ein filtrirter Stärkekleister oder besser eine Lösung von löslicher Stärke.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Das zerriebene Thymol, das einige Tage im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure gestanden hatte, wurde in einem Kölbchen mit eingeriebenem Glasstöpsel genau gewogen, hierauf wurden für je 0,1 *g* Thymol 20 *cc* der Bromsalzlösung und 4 *cc* rauchender Salzsäure hinzugefügt, ungefähr 5 Minuten kräftig geschüttelt, dann wurden 10 *cc* der Jodkaliumlösung und etwas Stärkelösung zugegeben und sofort mit der Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

Aus dem Ergebniss zahlreicher solcher Analysen geht hervor, dass unter den eingehaltenen Bedingungen ein Brom-Thymol gebildet werden müsse, welches 4 Atome Brom enthält. Beim ersten Versuche wurden 0,1148 *g* Thymol mit 25 *cc* der unter 3. erwähnten Lösung und 5 *cc* rauchender Salzsäure versetzt, etwas geschüttelt, 3 Stunden stehen gelassen,

dann wieder ordentlich geschüttelt, Jodkalium- und die Stärkelösung hinzugefügt und zurücktitrirt, und zwar waren hierzu 10,4 *cc* Natriumthiosulfatlösung erforderlich. (1 *cc* der Bromsalzlösung = 0,01135 *g* Br., 1 *cc* Natriumthiosulfatlösung = 0,00510 *g* J oder 0,003215 *g* Br.); es bleiben somit 77,85 *cc* Natriumthiosulfatlösung, entsprechend 0,2503 *g* Br oder 4,09 Atome Brom auf 1 Thymol. Die nächsten Versuche, bei denen nur 5, respective 2 Minuten geschüttelt wurde, ergaben 3,95, respective 3,92 Atome Brom auf 1 Thymol, im Mittel 3,99, also sehr nahe vier.

Beim Zurücktitriren zeigte es sich, dass nach einiger Zeit, selbst wenn durch die Natriumthiosulfatlösung die Flüssigkeit vollständig farblos geworden war, wieder um die öligen Tropfen eine violette Zone auftritt und die Flüssigkeit beim Schütteln selbst wieder blau wird. Es wurde deshalb jedesmal auf Farblosigkeit titrirt, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob später die Flüssigkeit wieder blau wird.

In 10 Versuchen, welche in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, ergaben sich folgende Werthe für das durch die Analyse gefundene Thymol:

100,2 %
99,1 «
99,0 «
98,6 «
99,9 «
99,1 «
99,7 «
99,8 «
99,0 «
99,0 «

Aus diesen Resultaten ersieht man, dass die vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung des Thymols eine brauchbare ist; ich habe sie daher zur Bestimmung der Löslichkeit desselben verwendet. Dabei habe ich zunächst gefunden, dass 1 *g* Thymol zu seiner Lösung bei 19,4° C. 1176,4 *cc* Wasser braucht. Thymollösungen in concentrirtem Weingeist, der nach der editio VII der österreichischen Pharmakopoee 91,2—90 Raumtheile Alkohol enthält, ferner in Aether und Chloroform, wurden in der Weise untersucht, dass die gesättigte Thymollösung in ein gewogenes Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel tropfenweise eingebracht und gewogen wurde, worauf die weitere

Behandlung mit der Bromsalzlösung und die Zurücktitrirung des überschüssigen Broms erfolgte. Die Anwesenheit selbst beträchtlicher Weingeistmengen beeinflusst die Genauigkeit der Methode nicht. Doch wird durch das Vorhandensein von grösseren Mengen Alkohol oder Aether die Analyse etwas erschwert, da die eintretende Erwärmung bei nicht genügender Vorsicht leicht ein Verspritzen der Flüssigkeit herbeiführt, wenn man den Stöpsel des Kölbchens öffnet; die geringen, für einige Decigramme Thymol genügenden Mengen dieser Lösungsmittel verursachen eine solche Störung nicht.

Da in der Litteratur genauere Angaben über die Löslichkeit des Thymols nicht vorhanden sind, so führe ich die gefundenen Werthe an; diese gelten für Zimmertemperatur, das heisst 15—20° C. 1 Gewichtstheil Thymol löst sich bei dieser Temperatur in 0,24—0,28 Gewichtstheilen concentrirtem Weingeist (österr. Pharm. Ed. VII) in 0,22—0,26 Gewichtstheilen Aether, in 0,67—0,71 Gewichtstheilen Chloroform.

Es wurde noch versucht, die unter den angegebenen Bedingungen entstehende Brom-Thymol-Verbindung darzustellen und zu untersuchen.

In der Litteratur fand ich nur ein Mono- ein Di- und ein Pentabromthymol erwähnt. Versuche, die bei der Einwirkung von Brom auf Thymol entstehenden öligen Tröpfchen mit Aether auszuschütteln, den Aether abzudunsten und die Substanz im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure zu trocknen, misslangen; es zeigte sich nämlich, dass der Bromgehalt von Tag zu Tag abnimmt, um schliesslich entsprechend einem Dibromthymol constant zu bleiben. Analysen nach Carius ergaben dann 51,75 % und 51,86 % Brom, während die Theorie für 2 Brom in einem Thymol 51,88 % Brom verlangt.

Dass die Verbindung nicht sehr beständig ist, darauf weist schon der Umstand hin, dass bei der Titration mit Natriumthiosulfatlösung fortwährend geringe Mengen von Jod entbunden werden, welche dann das neuerliche Blauwerden der hinzugefügten Stärkelösung bedingen, selbst wenn bereits auf Farblosigkeit titrirt worden war. Eine Reihe von Versuchen führte endlich zu dem Ergebniss, dass, je kräftiger und anhaltender das Thymol mit der Bromlösung geschüttelt wird, und je früher man dann die gebildete Verbindung, die sich durch das Zusammenfliessen der Tröpfchen als homogene ölige Flüssigkeit abscheidet, aus dem Scheidetrichter abzieht, man Werthe für den Bromgehalt erhält, die den theoretisch geforderten immer näher kommen. Anspruch auf

eine tadellose Analyse haben natürlich diese Bestimmungen nicht, da ja die Substanz nicht getrocknet werden konnte, und schliesslich auch Brom von der Verbindung gelöst sein könnte.

Um endlich einen Aufschluss darüber zu erhalten, ob noch mehr Brom vom Thymol aufgenommen werden kann, sowohl gelöst als auch angelagert, wurde Thymol mit einem grossen Ueberschusse von Brom behandelt. Die resultirenden ölartigen Verbindungen waren im Allgemeinen entsprechend der Menge des angewendeten Bromes immer dunkler. Eine beliebige, ziemlich dunkle Probe wurde aus dem Scheidetrichter direct zur Brombestimmung verwendet und ergab 83,56 % Brom (Thymol mit 9 Brom = 83,61 %). Diese Verbindung, die übrigens stark nach Brom roch, wurde längere Zeit in verschlossenen Glasröhrchen stehen gelassen, wobei sich nach einigen Tagen Krystallnadeln abschieden. Diese wurden zunächst zwischen Filtrirpapier abgepresst, dann von den noch anhaftenden Bromverbindungen durch Uebergiessen mit Aether, in dem sie etwas schwerer als diese löslich waren, gereinigt und stellten fast farblose Nadeln dar, die beim Erhitzen sich bräunten, bei 71° schmolzen und mit etwas russender Flamme verbrannten. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden Brombestimmungen nach Carius vorgenommen, sie ergaben 84,85 % und 85,02 % Brom. (Ein Thymol, in dem 10 Wasserstoffe durch Brom vertreten wären, würde 85,09 % Brom verlangen.) Wurde die stark nach Brom riechende, ölige Flüssigkeit, in der also 83,56 % Brom gefunden worden waren, und die längere Zeit gestanden hatte, mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung zurücktitrirt, die resultirende Verbindung bis zum vollständigen Klären stehen gelassen, und das Brom nach Carius bestimmt, so ergab sichein Werth von 73,02 % Br (ein Thymol mit 5 Brom enthält 73,37 % Brom).

Es ist also anzunehmen, dass bei der kurz dauernden Einwirkung des Broms auf das Thymol in den Mengenverhältnissen, wie sie oben angegeben sind, eine wenig beständige Bromverbindung gebildet wird, die auf ein Thymol 4 Brom enthält, welche jedoch immerhin wieder so beständig ist, dass sie die Ausführung einer maassanalytischen Bestimmung des Thymols mit genügender Genauigkeit ermöglicht.

Ueber Stukowenkow's Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harne.

(Aus dem chem.-bakteriol. Laboratorium Dr. M. T. Schnirer u. Dr. B. Bardach in Wien.)

Von

Dr. Bruno Bardach.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn, welche auf einem von Stukowenkow herrührenden Fällungsverfahren von Quecksilber durch Eiweiss beruht, wurde unlängst von Malkes[1]) des Näheren beschrieben. Danach wird $^1/_2$ *l* Harn mit 5 *cc* frischem, einem Hühnerei entnommenem Eiweiss versetzt und durch Erhitzen im Wasserbad, eventuell nach schwachem Ansäuern, coagulirt. Das filtrirte, auf eine Thonplatte gebrachte Coagulum trägt man in einen schmalen, 50 *cc* concentrirte Salzsäure enthaltenden Cylinder ein, fügt eine Kupferspirale zu und lässt 14—16 Stunden stehen. Die so amalgamirte Kupferspirale wird dann in einem, auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Jod erhitzt und aus der Intensität des Quecksilberjodidringes, durch Vergleich mit einer auf analoge Weise bereiteten Scala auf die Quecksilberquantität geschlossen.

Da die Methode, im Gegensatz zu anderen diesbezüglichen Verfahren, sehr einfach ist, weder umständliche Manipulationen noch Apparate erfordert, für die Praxis also empfehlenswerth erschien, stellte ich behufs eventueller Anwendung zunächst einige Controlanalysen an, umsomehr als Beleganalysen fehlten und auch diesbezügliche Litteraturangaben noch nicht vorhanden waren.

In Betracht gezogen wurden Quecksilbermengen bis zu 0,004 *g* Maximalmetallgehalt[2]), wie sie sich eben bei den gewöhnlichen Quecksilbercuren im Harne vorfinden. Da die ersten Bestimmungen schon bei diesen geringen Mengen trotz genauer Einhaltung der Angaben unbefriedigende Resultate lieferten, indem unter Anderem Harne von 0,002 und 0,003 *g* Metallgehalt ganz gleichen Quecksilbergehalt ergaben, untersuchte ich, um über die Ursache dieses Fehlers auf dem sichersten Wege Aufklärung zu erhalten, direct den Verlauf der in Betracht kommenden Reactionen.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 816.

[2]) Winternitz (Archiv f. experim. Pathologie **25**) schätzt die Quecksilber-Ausscheidung, wenn keine Spur von Intoxication vorhanden ist, auf 2—3 *mg*, Brass (Soc. de Biol. 1887) auf 4 *mg* pro Tag.

Hierbei war in erster Linie festzustellen, ob die Quecksilberfällung durch Albumin eine vollständige, ferner, unter welchen Umständen die Abscheidung des Quecksilbers durch die Kupferspirale eine quantitative ist, und schliesslich, wie die Bildung des Jodquecksilberringes aus der amalgamirten Kupferspirale vor sich geht. Mit diesen Reactionen hatte ich mich zum Theil gelegentlich einer Untersuchung[1] »Zum Nachweis von Quecksilber im Harn« beschäftigt, wobei sich ergeben hatte, dass unter bestimmten Bedingungen minimale Quecksilberspuren durch Eiweiss vollständig ausgeschieden werden können.

War es mir nie gelungen, sobald es sich um minimale Spuren handelte, nach der Albuminfällung noch Quecksilber im Filtrate nachzuweisen, so gestaltete sich jedoch der Vorgang bei der Anwesenheit von nur etwas grösseren Quecksilbermengen anders, indem schon bei einem Gehalte von 0,0035 *g* in 500 *cc* Harn die vorgeschriebene Quantität von 5 *cc* Eiweiss nicht immer im Stande war alles Metall auszuscheiden, so dass Spuren des Metalles im Filtrate der Albuminfällung nachgewiesen werden konnten.

Um Aufschluss über den nun folgenden Amalgamirungsvorgang zu erhalten, hatte ich Sublimatlösungen und Harne von bekanntem Quecksilbergehalte in der vorgeschriebenen Weise behandelt, wobei ich, da merkwürdigerweise nähere Angaben über die Länge der zu verwendenden Kupferspirale (einen der Hauptfactoren) nicht vorlagen, solche von verschiedenen Dimensionen anwandte. Zunächst benutzte ich 5 *cm* lange Kupferdrahtnetzrollen aus 5 *cm* langem und 3 *cm* breitem Drahtnetz. Derartige Drahtnetzrollen wurden in 50 *cc* concentrirter Salzsäure, welche Sublimat und 5 *cc* (im Harn coagulirtes und dann filtrirtes) Hühnereiweiss enthielt, eingetragen, die vorgeschriebene Zeit liegen gelassen, und die hierauf abgegossene Salzsäure auf Quecksilber untersucht. Bei einem Gehalte von 0,002 *g* und sogar von 0,001 *g* konnte, selbst wenn die Spirale bis zu 24 Stunden in der salzsauren Quecksilberalbuminatlösung gelegen hatte, in der abgegossenen concentrirten Salzsäure durch Zufügen einer neuen Spirale nach mehrstündigem Stehen wieder Quecksilber abgeschieden und durch Erhitzen im Röhrchen sehr deutlich als Jodid nachgewiesen werden. Diese, in der salzsauren Albuminatlösung verbleibende Quecksilbermenge nahm, entsprechend einem ansteigenden absoluten Metallgehalt, auch zu, so dass bei nur etwas grösserem Queck-

[1]) Centralbl. f. innere Medicin **22**; diese Zeitschrift **40**, 534.

silbergehalt bereits eine wesentliche Metallmenge sich der späteren Abscheidung als Jodid entzog, und somit zu wenig Quecksilber durch den Quecksilberjodidring angezeigt wurde.

Der unvollkommenen Quecksilberabscheidung wegen benutzte ich nunmehr längere Spiralen, respective Rollen, um so die bei der Amalgamirung durch Metallverluste sich ergebende wesentliche (zweite) Fehlerquelle möglichst zu vermindern. Entsprechend der Vergrösserung des Kupfervolumens vervollständigt sich allmählich auch die Quecksilberabscheidung. Immerhin konnte noch nach Verwendung einer 10 *cm* langen Kupferdrahtnetzrolle bei einem Quecksilbergehalte von 0,003 in der abgegossenen Salzsäure Quecksilber nachgewiesen werden.

Wohl könnte durch weitere Vergrösserung der Kupfermenge [1]) der Verlust auch dieser Quecksilberspuren vermieden werden, doch ist der Länge der Kupferdrahtnetzrollen durch die Art der nun folgenden Abscheidung als Jodid eine enge Grenze gezogen. Das Sublimiren des Quecksilberjodides kann nämlich schon bei kurzen Rollen nur so erfolgen, dass man nach dem Erhitzen mit wenigen Körnchen Jod das Röhrchen abkühlen lässt, hierauf neuerdings Jod zufügt, abermals vom zugeschmolzenen Ende gegen das offene Ende hin erhitzt und diesen Vorgang so lange wiederholt, als noch Metall in Form des Quecksilberjodides sublimirt.

In dem Maasse, als nun die Länge der Kupferrolle zunimmt, wächst auch die Schwierigkeit durch Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasröhrchen alles Quecksilber als Jodid abzuscheiden, indem dann um so leichter durch Zurücksublimiren Quecksilber in der Rolle zurückbleibt, so dass es manchmal unmöglich ist, trotz oftmaligem Erhitzen, alles Quecksilberjodid an einer Stelle zu sammeln. Da ausserdem der schliesslich resultirende Jodquecksilberring nur durch Vereinigung der bei den einzelnen Erhitzungen sich bildenden Ringe entsteht, Beschaffenheit und Intensität des Ringes aber nicht unwesentlich von der Art des Erhitzens beeinflusst werden, erklärt es sich, dass die Resultate schon aus diesem Grunde nicht genau sein können. Ferner kommt es zuweilen bei Verwendung längerer Drahtnetzrollen auch vor, dass grössere Mengen

---

[1]) Winternitz (Archiv f. experim. Path. 25) verwendet 2—3 Kupferrollen von 12 *cm* Länge, also eine Metallschicht von ungefähr 30 *cm* für 1 Liter Harn.

Brasse (Revue de médicine 8, 324 und Soc. de Biol. 1887) benutzt zur quantitativen Abscheidung von Quecksilbermengen bis zu 0,005 *g* ein Messingdrahtnetz von 50 *cm* Länge und 1 *cm* Breite.

theerartiger Substanzen bei dem wiederholten Erhitzen mit destilliren, welche die Bildung eines zusammenhängenden, gleichförmigen Ringes wesentlich stören, so dass dadurch die erhaltenen Werthe nicht immer verlässlich werden.

Der Einwand etwa, dass der durch eine Fehlerquelle bedingte Verlust von Metallspuren bei einer quantitativen Bestimmung, die nicht auf einer absoluten, sondern auf einer Vergleichsbestimmung beruht, kein Hinderniss der Methode ist, kann wohl hier nicht erhoben werden, da bei den in Betracht kommenden, so ausserordentlich geringen Mengen zwei Fehlerquellen, deren Werthe sich summiren, nicht ohne weiteres ausser Acht gelassen werden können.

Selbst wenn man sich jedoch über diese beiden Fehlerquellen hinwegsetzen wollte, so verbleiben noch immer die bei der Jodidabscheidung nach diesem Verfahren sich ergebenden Mängel, so dass Stukowenkow's Methode in der von Malkes angegebenen Beschreibung höchstens zu einer ganz groben, wenig verlässlichen Schätzung, aber keineswegs zu einer quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harne dienen kann.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Jodometrische Untersuchungen hat Gunner Jörgensen[1]) angestellt. Dieselben beziehen sich auf die Anwendung des Kaliumjodats zur Titerstellung der Thiosulfatlösungen und zur jodometrischen Säuretitrirung. Der Verfasser fand, dass neben den allgemein angenommenen Reactionen:

$$6\,HR^{2)} + KJO_3 + 5\,KJ = 6\,KR + 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

und

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

noch einige Nebenreactionen eintreten.

1) Oversigt over Vedenskabernes Selskabs Forhandlinger **4**, 351; durch Chemiker-Zeitung **21**, R. 247.

2) R bedeutet ein (einbasisches) Säureradical.

Der Verfasser hat untersucht, in wie weit die von Kjeldahl[1]) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung schwacher Säuren verwendet werden kann. Weiterhin fand er, dass die Ammoniakbestimmungen zu niedrig ausfallen.

Bei Versuchen, bei welchen folgende Stoffe auf einander einwirkten: Chlorammonium, Salzsäure, Jodkalium, Kaliumjodat, Thiosulfat und Tetrathionat, ergab sich Folgendes:

In Gegenwart von Chlorammonium oxydirt das Jodat Thiosulfat zu Tetrathionat neben wenig Sulfat, indem die Lösung alkalisch wird; es verschwindet kein Ammoniak. In Gegenwart von Jodkalium wird Thiosulfat zu Sulfat oxydirt, Ammoniak geht auch hier nicht verloren. Auch ohne Chlorammonium findet etwas Sulfatbildung statt, in Gegenwart von Ammoniak findet Oxydation zu Sulfat statt, es entweicht etwas Ammoniak. Freies Jod oxydirt Thiosulfat zu Tetrathionat und Sulfat, in neutraler Lösung bildet sich nur Sulfat, die Lösung wird sauer.

Eine Titration des Ammoniaks (beim Hinstellen mit einem Ueberschuss von Thiosulfat und Zurücktitriren mit Jod) ist nicht möglich, weil sowohl ein Theil der Thioschwefelsäure oxydirt wird, als auch eine Titration der entstandenen ammoniakalischen Lösung einen grösseren Verbrauch an Jod erfordern würde, der Verbrauch von Thiosulfat wird zu gross und das Resultat fällt zu niedrig aus.

Auf die Ergebnisse einiger mit Hülfe jodometrischer Säuretitrirung ausgeführter Versuche über Reactionsgeschwindigkeit von Säuren, die der Verfasser mittheilt, kann ich nur verweisen.

Zur gasometrischen Bestimmung der Nitrite neben Nitraten und anderen löslichen Salzen, benutzt J. Gailhat[2]) folgende Reaction:

$$NH_4Cl + NO_2M' = N_2 + 2\,H_2O + M'Cl.$$

Der Verfasser verwendet den von Schloesing zur Bestimmung der Nitrate angegebenen Apparat. Der Entwicklungskolben, welcher mit einer aus einem Stück gefertigten, mit Hahn versehenen Gasentwicklungsröhre ausgerüstet ist, wird zu $^2/_3$ mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung gefüllt. Durch Kochen treibt man die Luft aus und bringt in das Trichterrohr 10 *cc* der Nitritlösung, welche im Liter 5—10 *g* enthalten darf. Nach

---

1) Diese Zeitschrift **22**, 377.

2) Journ. Pharm. Chim. 6. Sér. **12**, 9; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 207.

Ueberstülpen der in Zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette über das Ende der Gasentbindungsröhre, lässt man die Nitritlösung einfliessen.

Vorbedingung bei der Reaction ist vollkommene Neutralität beider Lösungen. x, das Gewicht an Nitrit in einem Liter der zu prüfenden Lösung, wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$x = \frac{100\,M}{14} \times \frac{V}{2000} \times \frac{H - f}{(1 + \alpha t) + 760} \times 0{,}9712 \times 1{,}293.$$

M bedeutet das Moleculargewicht des Nitrits, V das Volumen Stickstoff, von dem jedoch nur die Hälfte aus dem Nitrit stammt, H den Barometerstand, f die Tension des Wasserdampfes.

Eine andere Bestimmung der Nitrite neben Nitraten gibt Pellet[1]) an. Der Verfasser lässt Eisenoxydulsalz in Gegenwart von Essigsäure auf die Salzlösung einwirken, wobei aus dem Nitrit der Stickstoff in Form von Stickoxyd frei gemacht wird. In derselben Lösung kann, nach der Zersetzung der Nitrite und Auffangen des Gases, auch der Nitratstickstoff bestimmt werden, indem man die Reduction nun in salzsaurer Lösung ausführt.

Die Pellet'sche Reaction ist auch von L. L. de Koninck[2]) geprüft worden. Derselbe bestätigt den Verlauf des Processes und gibt weiter an, dass die Zerlegung der Nitrite auch dann vollkommen erreicht wird, wenn man sie mittelst Mohr'schen Salzes in Siedehitze und ohne Essigsäure vornimmt.

Um den Nitratstickstoff neben Hydroxylamin zu bestimmen, bedienten sich von Knorre und Arndt[3]) der Schulze-Tiemann-schen Methode. Die Zersetzung darf jedoch nur in Gegenwart von wenig Salzsäure vorgenommen werden, ausserdem muss der Ueberschuss an Eisenchlorür sehr gross sein. Nur unter diesen Bedingungen erhält man ein Stickoxyd, dem nur Spuren von Stickstoffoxydul beigemengt sind. In Gegenwart von viel freier Salzsäure wird auch das Hydroxylamin unter Bildung von Stickstoffoxydul zersetzt.

Ueber die Verwendung von Acetylengas in chemischen Laboratorien berichtet A. Lachmann[4]).

---

[1]) Annales Chim. analyt. appl. **5**, 361; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 339.

[2]) Annales Chim. analyt. appl. **5**, 365; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 339.

[3]) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 30; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 37.

[4]) American chemical Journal **24**, 39.

Der Verfasser hat Vergleiche angestellt zwischen Gasolingas — Leuchtgas stand nicht zur Verfügung — und dem oben genannten Gas, um das erstere eventuell entbehren zu können. Dasselbe scheidet nämlich bei niederer Temperatur Kohlenwasserstoffe ab, wodurch ein ungünstiges Verhältniss zwischen Sauerstoff und brennbarer Substanz entsteht, so dass die Brenner einer sehr vorsichtigen Regulirung bedürfen, wenn sie nicht erlöschen sollen.

Die Versuche des Verfassers sind sehr zu Ungunsten des Acetylens ausgefallen, und zwar hat sich ergeben, dass der Preis für die Erzeugung des Acetylens, einschliesslich Installation, Reinigung der Apparatur und so weiter, vorläufig noch zu hoch ist, und dass ferner einem Preisfall des Carbids leicht entgegen gearbeitet werden kann durch Erniedrigung des Gasolinpreises. Die Brenner, welche dem Verfasser zur Verfügung standen, waren von der Firma Colt & Co. in New-York geliefert; hinsichtlich ihrer Beschreibung muss ich auf das Original verweisen. Die Brenner ergaben jedesmal beim Abdrehen eine sehr starke Detonation, was jedoch, wie Lachmann hervorhebt, nicht an der Construction liegen soll, sondern zu den Eigenschaften des Gases zu rechnen ist. Die Eigenschaften der Flammen sind von dem Verfasser ebenfalls studirt worden. Die Temperatur der Acetylen-Bunsenflamme ist eine sehr hohe, das Acetylengebläse kann scharfe Kanten von Platin zur Rundung schmelzen, und durch Sauerstoffzuführung wuchs die Temperatur derartig, dass die Gebläsespitze zum Schmelzen kam.

Die Acetylenbunsenflamme brennt röthlich; Kobaltglas absorbirt die Farbe nicht. Der innere Flammenkegel ist auffallend klein, von blauem Aussehen und sehr heiss. Durch Verminderung der Luftzufuhr wird ein schwach gelblicher innerer Kegel erzielt, der schliesslich leuchtend weiss erscheint, während der äussere und obere Theil der Flamme zunimmt. Durch weitere Verminderung der Luftzufuhr erscheint ein zweiter innerer Kegel, der den ersten umschliesst und weniger leuchtet. Bei sehr vorsichtiger Regulirung können nicht weniger als vier Kegel beobachtet werden.

Zum Schlusse sei noch hervorgehoben, dass der Verfasser bei Verwendung der Acetylenbrenner an darüber befindlichen Platinschalen die Bildung von Phosphorsäure bemerkte. Dieselbe stammt aus dem im Acetylengas befindlichen Phosphorwasserstoff.

Eine Methode, um im Laboratorium einen continuirlichen und gleichmässigen Strom von Acetylen zu erhalten und einen Weg

zur Reinigung des Gases beschreibt J. A. Mathews[1]). Um eine nicht zu stürmische Entwicklung zu erzielen, lässt der Verfasser nicht Wasser, sondern nur wenig Wasser enthaltenden Alkohol auf das Calciumcarbid einwirken. Zu diesem Zwecke hängt er letzteres, in einem Korb aus starkem Drahtnetz, in eine Flasche und übergiesst es mit 95 procentigem Alkohol. Ein zweifach durchbohrter Stopfen verschliesst das Gefäss, in das durch die eine Bohrung das Rohr eines Wasserreservoirs eingeführt ist. In der zweiten Bohrung steckt ein Gasentbindungsrohr. Das Wasser des Alkohols reagirt schon allein mit dem Carbid und kann durch tropfenweises Zugeben von dem Reservoir aus immer ersetzt werden. Lässt man den wasserhaltigen Alkohol allein bis zum Aufhören der Reaction einwirken, so kann derselbe, wie dies schon wiederholt vorgeschlagen worden ist, durch Destillation gereinigt werden, und man erhält ein fast 100 procentiges Product.

Zur Reinigung des Acetylens leitet Mathews das Gas, nach Hempel's[2]) und Ullmann's[3]) Vorschlag, in eine Auflösung von 15,6 Theilen Kupfervitriol in 100 Theilen Wasser, zu welcher man fünf Theile verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) zugibt. Alkohol, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, sowie Ammoniak werden zurückgehalten. Kleine Mengen, die trotzdem entweichen, werden absorbirt, beziehungsweise oxydirt, indem man das Gas durch einen oder auch zwei Thürme leitet, die mit Bimsstein gefüllt sind. Der Bimsstein muss zuvor mit einer Auflösung von Chromsäure in Essigsäure oder Schwefelsäure getränkt werden. An Stelle des zweiten Thurmes kann auch eine Waschflasche mit starker Chromsäure-Schwefelsäure benutzt werden.

Eine Reinigung nach Odernheimer[4]) und Lunge[5]) mittelst feuchten Calciumchlorids oder Natriumhypochlorits ist nach Angabe des Verfassers unpraktisch, weil Chlor und chlorirte Producte entstehen. Frank's[6]) Verfahren, stark saure Lösungen von Kupfer oder Eisenchlorid zu verwenden, sowie die Anwendung von Brom sind nach Mathews wenig empfehlenswerth.

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 106.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 53.

[3]) Journal für Gasbeleuchtung **42**, 374.

[4]) Chemiker-Zeitung **22**, 21.

[5]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 651 und Wolff, Chemiker-Zeitung **22**, 281.

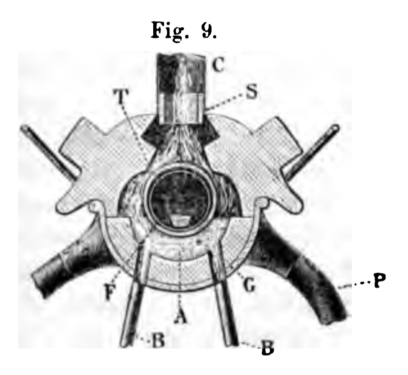
[6]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 1050.

Einen Naphtaofen für Elementaranalysen beschreibt R. W. Charitschkoff[1]). Die Vorrichtung besteht aus zehn sogenannten »Primusbrennern«, die durch ein gemeinsames Zuführungsrohr für die Naphta zu einem Heizsystem vereinigt sind und selbstverständlich durch Hähne einzeln ausser Thätigkeit gesetzt werden können. Jeder Brenner besteht aus einem dünnen Rohr, das oben zu einer Kugel erweitert ist und in ein Kopfstück mit enger Oeffnung endet, unten taucht das Rohr in das Erdöl, welches aus einem in schicklicher Höhe befindlichen Reservoir in das Verbindungsrohr eingedrückt wird.

Das Anheizen geschieht mittelst Alkohols, der in kleine, unter der kugelförmigen Erweiterung befindliche Näpfchen, wie bei den bekannten Barthel'schen Spiritusbrennern, eingegossen wird. Die Naphta verbrennt mit nicht leuchtender Flamme. Der Brenner trägt einen Hut, der die innigere Mischung der Dämpfe mit der Luft bewirkt.

Einen Röhrenofen, dessen Temperatur zwischen 150 bis 1300° regulirt und sehr constant gehalten werden kann, beschreibt A. Gautier[2]). In Figur 9 ist ein Schnitt abgebildet, der die ganze Construction wohl am besten erkennen lässt. Derselbe zeigt eine dicke Thonrinne von halbcylindrischer Form, sowie die seitlichen Thonstücke von ähnlicher Form wie die der gewöhnlichen Verbrennungsöfen. Im Innern des Ofens befindet sich ein Eisenrohr F, welches an seinen Enden durch zwei Thonringe (an jedem Ende einen, dieselben sind hier natürlich nicht sichtbar), welche auf der halbcylindrischen Rinne liegen, gestützt wird. In dem Eisenrohr steckt ein Porzellanrohr T, welches aber, wenn erforderlich, durch ein Glasrohr ersetzt werden kann. Ein Schiffchen, welches man im Porzellanrohr erkennt, soll zeigen, dass der Ofen auch als Muffelofen dienen kann.

Fig. 9.



[1]) Journ. Russ. phys. chem. Gesellsch. **29**, 63, Baku; durch Chem. Centralblatt 68 (IV. Folge, IX. Jahrg.) Bd. I, 940.

[2]) Comptes rendus **130**, 628.

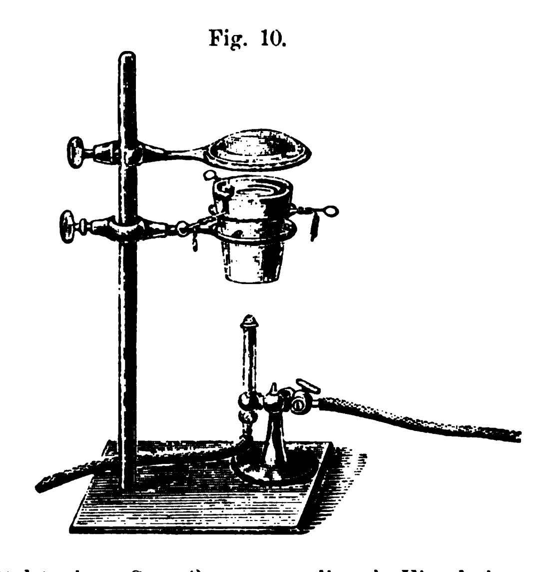
Die Eisenrinne G, die mit vier nach aussen etwas gebogenen Metallfüssen P verbunden ist, bildet den Unterbau des Ofens und hat an den hier nicht ersichtlichen Enden metallische Verbindung mit zwei durchbohrten, runden Eisenplatten, durch welche die Rohrenden von T hindurch gehen. Die runden Platten sind oben mit den Eisenstücken S verbunden. Auf diese wird der breite Schornstein C aufgesetzt.

Die Brenner B sind einfache Bunsenbrenner, sie sind in zwei Reihen zu je zwölf auf einem Gaszuführungsrohr montirt und gegen die Axe des Ofens etwas geneigt. Die Einführung in diesen ist aus der Abbildung gut zu erkennen. Die Flammen umspülen das Eisenrohr F, die innere Temperatur ist daher von der Erwärmung desselben abhängig und kann leicht regulirt werden. Für niedere Temperaturen empfiehlt es sich, nur die Hälfte der Brenner zu verwenden. Gautier schiebt, um Temperaturen von 150—300° zu erhalten, in die Brenner engere Röhren und erhält auf diese Weise kleinere Flammen.

Die Temperatur innerhalb des Ofens ist sehr constant.

Zum Abtreiben von Blei bei der trockenen Silberbestimmung, bedient sich L. Schmelck[1]) des in nebenstehender Figur 10 ersichtlichen Apparates. Derselbe ist für Feinkapellen von etwa 9 *g* Gewicht eingerichtet und besteht aus zwei in einander gestellten Sandtiegeln (von der bekannten Marke: Battersea Morgan, England). Der äussere Tiegel ist etwa 7,5 *cm* hoch und etwa 5 *cm* weit im inneren Durchmesser, der innere 6,5 *cm*, beziehungsweise 3,5 *cm*. In den Böden der Tiegel ist je ein Loch von 2 *cm* Weite angebracht. In den Rand der Tiegel sind mittelst einer Säge 3 correspondirende Einschnitte

Fig. 10.



[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 567; vom Verfasser eingesandt.

gemacht zum Einlegen eines von dem Verfasser construirten Dreiecks[1]. Die Kapelle wird in das Dreieck eingehängt oder, sofern sie Neigung zum Bersten zeigt, auf dasselbe gestellt. Der Rand der Kapelle darf nicht über den Rand des Tiegels ragen. Das Gebläse soll 5—6 *cm* von dem unteren Rand des Tiegels entfernt stehen. Die Asbestschale über dem Tiegel wird, nachdem die Kapelle eingesetzt und mit Blei beschickt ist, dem Tiegel bis auf ein Centimeter genähert, worauf das Anheizen zu erfolgen hat. Sobald das Treiben beginnt, wird die Asbestschale bis zu 2,5 *cm* entfernt, im Allgemeinen soll das Abtreiben in 15—20 Minuten erfolgt sein. Ausser zu metallurgischen Bestimmungen empfiehlt Schmelck den Apparat auch zum Reduciren kleiner, nicht vom Filter trennbarer Silberniederschläge. Das Gewicht des Silberkorns wird bei Mengen unter 0,5 *mg* am besten durch Messung bestimmt.

Ein Asbestluftbad, welches dem Bedürfniss entsprungen ist, ein bequemes Arbeiten mit den haltbareren Rundkolben zu gewährleisten, hat A. Junghahn[2] construirt. Das Luftbad besteht aus einem cylindrischen, oben offenen Gefässe mit oberem eisernem Rand. Auf diesen legt sich der Rundkolben auf. Zum Entweichen der heissen Luft dienen einige in dem Eisenrand angebrachte Oeffnungen. Der Boden ist mit einer Oeffnung versehen, die durch ein Eisenblech überdacht ist. Die Firma Kähler und Martini in Berlin liefert die Apparate als einen Satz, der aus einer Anzahl verschieden grosser Gefässe besteht.

Einen elektrischen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten und Wachsarten beschreibt N. Chercheffsky[3] im Anschluss an die von Dowzard[4] empfohlene Vorrichtung. Der wesentlichste Theil des neuen Apparates besteht aus einem Rohr aus Neusilber, das von einer Ebonithülle umschlossen ist. Diese wird von einem weiteren Neusilberrohr umgeben. Beide Metallröhren haben Anschluss an eine aus drei Trockenelementen bestehende Batterie und sind an einem Stativ befestigt, sie ragen unten etwas über die Ebonithülle hinaus, und werden durch Eintauchen in die zu untersuchende Fett-, beziehungsweise Wachsprobe isolirt. Das System wird in ein mit Quecksilber

---

[1] Vergl. diese Zeitschrift **36**, 387.
[2] Chem. Industrie **21**, 451; durch Chem. Centralblatt **69**, II, 1155.
[3] Chemiker-Zeitung **23**, 597.
[4] Vergl. diese Zeitschrift **39**, 578; sowie auch die dort citirten früheren ähnlichen Vorschläge.

halb gefülltes Becherglas getaucht, welches auf einem Sandbad ruht und durch einen Bunsenbrenner so erhitzt wird, dass die Temperatur innerhalb einer Minute etwa um 2° steigt. In dem Augenblick in dem die Wärme das Fett zum Schmelzen bringt, findet Contact statt, die Klingel ertönt und die Temperatur wird im gleichen Augenblick an einem in $^1/_{10}$ Grade eingetheilten Thermometer abgelesen. Der Apparat wurde von der Firma Ch. Torchebeuf-Paris hergestellt. Die Resultate sind auf $^1/_{10}$ Grad genau.

Ein neues Laboratoriumsfilter, welches nach den Angaben von Moscheles und Storch construirt ist, empfehlen M. Kaehler und Martini.[1]) Die Vorrichtung hat viele Aehnlichkeit mit den in Fabrikbetrieben gebräuchlichen grossen Filterpressen, ist 20 *cm* lang und besteht aus einer Anzahl Kammern aus verzinntem Eisen oder aus Porzellan, zwischen welche immer ein Filtertuch von der dem Stoff entspechenden Dichte gelegt wird. Die Tücher werden über einer beigegebenen Schablone geschnitten. Die Filter werden in einem eisernen Gestell neben einander gelagert und können durch seitliche Schrauben gepresst werden. Von einem höher stehenden Gefäss aus kann mittelst eines Schlauches nachgewaschen werden, während durch einen unten an der Presse befindlichen Schlauch die Waschwasser in ein Sammelgefäss geführt werden. Verbindet man dieses durch einen Schlauch mit dem höher stehenden Reservoir, so kann man unter Luftabschluss filtriren.

Eine Filterpresse für Laboratorien, beschreibt ferner W. v. Loeben.[2]) Die Vorrichtung wird von G. Wenderoth in Cassel in den Handel gebracht und zeichnet sich durch recht praktische Construction aus. In den äusseren cylindrischen Raum wird eine mit Siebboden versehene Porzellannutsche eingesetzt, die unten trichterförmig gestaltet ist. Die Pressung in dem Apparat geschieht von aussen mittelst einer Radfahrerpumpe. Um dieses bewerkstelligen zu können, ist der Deckel der Nutsche von besonderer Construction. Derselbe ist elliptisch geformt und grösser als die Oeffnung, in welche man ihn jedoch leicht einführen kann. Ein Gummiring, der entspechend gelegt wird, gewährleistet absoluten Schluss, wenn man einen Holzkeil quer über die Nutsche durch den Henkel des Deckels treibt. Damit beim Einpumpen der Luft diese nicht zurückströmen kann, ist das Einführungs-

---

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 489.

[2]) Laboratorium et Museum et Clinicum **4**, 65; Chemiker-Zeitung **24**, 198.

rohr in den Deckel mit einem Ventil versehen, das den Eintritt der Luft, nicht aber ein Austreten gestattet. Die Presse verträgt einen Druck von etwa 4 Atmosphären.

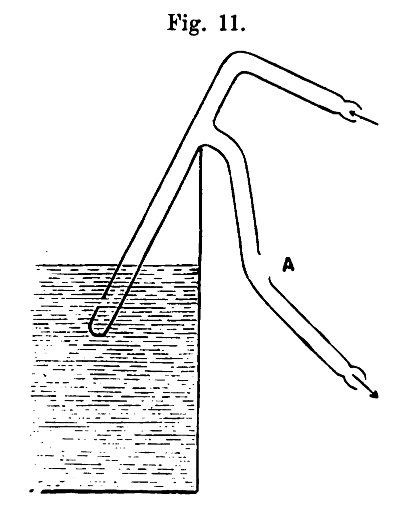
Ueber einen Dampfdruck-Filtrirapparat berichtet A. Bönicke[1]. Die Vorrichtung ist besonders für solche Plätze geeignet, wo sich keine Wasserleitung befindet oder wo der Druck des Wassers zum Filtriren nicht ausreicht.

Der Apparat wird von der Firma Wendt und Peeschla in Berlin angefertigt.

Ein verbessertes Absorptionsfläschchen zu Spectralanalysen empfiehlt H. Hemmelmann[2]. Dasselbe ist 20 *cm* lang, 1,8 *cm* hoch und 1,1 *cm* breit. Die Endflächen sind abgeschliffen und polirt. Durch Anbringung zweier Oeffnungen ist ein bequemes Füllen und Entleeren, sowie Reinigen gewährleistet bei Vermeidung jeglichen Verlustes. Die Anfertigung ist der Firma Dr. H. Geissler Nachf. in Bonn übertragen.

Einen Regulator zur Constanthaltung des Niveaus bei Wasserbädern, beschreibt H. Stafford Hadfield[3]. Derselbe besteht, wie Figur 11 zeigt, aus einem rechtwinklig gebogenen, oben offenen und unten mit einer kleinen seitlichen Oeffnung versehenen Rohr, an dessen unteren und längeren Schenkel ein schräg abwärts gerichtetes Abzweigerohr angesetzt ist. Letzteres besitzt ausser der am Ende befindlichen Oeffnung eine zweite etwa in der Mitte liegende Bohrung A. Den oben genannten längeren Schenkel des rechtwinkligen Rohres setzt man in das Wasserbad und leitet Wasser durch den kurzen Schenkel ein; durch die in der Mitte liegende Bohrung des Abzweigerohrs kann sich das Wasser nur bis zu deren Höhe einstellen.

Fig. 11.



[1] Chemiker-Zeitung **22**, 777.
[2] Chemiker-Zeitung **22**, 297.
[3] Chem. News **81**, 65.

Zum Trocknen krystallisirter Salze bedient sich F. H. Getman[1]) eines liegenden, porösen Thoncylinders, dessen Boden durchbohrt ist. Die Bohrung sowohl, wie auch die Oeffnung sind durch je einen durchbohrten, mit einer Glasröhre versehenen Stopfen verschlossen. Mittelst der Röhren hängt die Vorrichtung in den Ausschnitten eines Gestells, so dass man die ganze Vorrichtung um ihre horizontale Axe drehen kann. Geschieht dies, so wird beim Trocknen sowohl das Salz mit einem anderen Theil der Thonzelle in Berührung gebracht, als auch eine andere Oberfläche der Salzmasse dem inneren Luftstrom dargeboten. Um letzteren zu erzeugen, ist das eine Glasrohr mit einem Aspirator verbunden; das andere führt zu einem horizontalen Glasrohr, an dessen anderem Ende sich ein Chorcalciumrohr befindet. Will man im warmen Luftstrom trocknen, so bringt man unter das zwischen Thoncylinder und Chlorcalciumrohr eingeschaltete Glasrohr eine Flamme.

Einen verstellbaren Dreifuss zum Aufsetzen von Krystallisirschalen, Uhrschalen etc. der verschiedensten Grössen empfiehlt A. Junghahn[2]). Die Vorrichtung besteht aus drei einzelnen Glasfüssen, an denen in einem Winkel von 60° je ein Rohr und ein Stab angeschmolzen sind, so dass man die drei Theile zu einem Ganzen vereinigen kann, welches, je nach Grösse der Verschiebung, einen kleineren oder grösseren Dreifuss darstellt.

Einen Messkolben mit einer über der Marke befindlichen Kugel zum bequemeren Durchschütteln beschreibt H. Biltz[3]). Der Kolben unterscheidet sich in Nichts von der Form, wie sie vor längerer Zeit Pflüger[4]) angegeben hat.

Einen neuen Messkolben beschreibt ferner Wilhelm Wislicenus[5]). Dieses Gefäss besitzt ebenfalls eine obere aber mehr cylindrische Erweiterung und zwei Marken, von denen die eine unter, die andere über der Erweiterung liegt. Dieser Kolben besitzt für die Bereitung von Normallösungen besondere Vortheile. Man wiegt die betreffende Substanz für das Volumen bis zur oberen Marke, zum Beispiel 1100 *cc* ab, führt dann eine Titration aus und berechnet, wie viel Wasser man zu einem Liter (dasselbe wird durch die untere Marke angegeben) zuzusetzen hat. Das

---

1) Chem. News **81**, 91.
2) Chem. Ind. **21**, 451; durch Chem. Centralblatt **69**, II, 1154.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 2082.
4) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 91.
5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 2442.

Wasser wird dann zugesetzt, nachdem man vorher auf die untere Marke eingestellt hat.

Zur Herstellung von reinem Gold und Probirsilber empfiehlt J. W. Pack[1]) ein neues Verfahren. Der Verfasser findet die Fällung des Goldes mittelst Oxalsäure oder Ferrosulfats zeitraubend und beeinflusst durch Verunreinigungen, weshalb er Gold von Goldproben in Königswasser löst, zur Abscheidung des Silbers mehrere Tage stehen lässt und die überstehende klare Lösung abgiesst. Diese lässt man der Vorsicht halber ein doppeltes Filter passiren, verdünnt mit Wasser und dampft zur Krystallisation ein, worauf man wieder in Wasser löst. Die Fällung des Goldes bewirkt Pack aus dieser Lösung mittelst eines Stückes von reinem Aluminium. Das Gold wird filtrirt, gewaschen, getrocknet und geschmolzen.

Behufs Darstellung von reinem Silber verwirft der Verfasser sowohl die Reduction des Chlorsilbers durch Zink wie auch durch Kaliumcarbonat. Er benutzt möglichst vom Golde getrenntes Silber, löst in verdünnter Salpetersäure und lässt mehrere Tage nach entsprechender Verdünnung stehen. Durch Salzsäure wird das Silber später gefällt und nach vorgenommener Filtration mittelst Aluminiums in salzsaurer Lösung reducirt. Durch Auswaschen mit Salzsäure und heissem Wasser werden die letzten Reste des Aluminiums entfernt.

Zur Herstellung von reinem Silber bedient sich auch O. Pfeiffer[2]) eines neuen Verfahrens. Silberrückstände in Form des Chlorids werden in starkem Ammoniak gelöst, der Ueberschuss an letzterem wird abdestillirt und das Silber nochmals mit Salzsäure gefällt. Das über Watte filtrirte Chlorsilber wird noch nass in eine Thonzelle gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Zelle wird in ein Batterieglas gestellt, in dem sich eine amalgamirte Zinkplatte und verdünnte Schwefelsäure befinden. Die Zinkplatte wird durch einen Leitungsdraht mit einem Platinblech verbunden, das man in die Zelle hinein taucht.

Nach 1 bis 2 Tagen ist die Reduction beendet. Das grau aussehende, speckige Pulver wird noch gewaschen und kann dann zur Darstellung des Nitrats benutzt werden.

---

1) Eng. and Mining Journ. **66**, 36; durch Chemiker-Zeitung **22**, R. 212.
2) Chemiker-Zeitung **22**, 775.

Kaliumbicarbonat empfiehlt G. Freyss[1]) zur Maassanalyse. In Folge seiner Schwerlöslichkeit und seiner grossen Krystallisationsfähigkeit, lässt sich das Salz leicht rein darstellen. Man wählt zweckmässig die kleinsten Krystalle und trocknet sie über Schwefelsäure im Kohlensäurestrom. Eine Normallösung hält sich in verschlossenen Flaschen unter 20° monatelang; sie darf Phenolphtaleïn nicht färben. Kaliumbicarbonat lässt sich in der Maassanalyse auch wie eine Säure verwenden, man kann also Aetzalkalien damit titriren, wenn man vorher Chlorbaryum zur Lösung zufügt und Bicarbonatlösung zufliessen lässt, bis die rothe Färbung des Phenolphtaleïns verschwindet. Will man Bicarbonate neben Carbonaten bestimmen, so gibt man vorher noch einen Ueberschuss von Normal-Kalilauge zu der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Auch zur Bestimmung der zur Sättigung der Phenole im Theeröl erforderlichen Menge Alkali, ohne vorher die Natur und Menge der Phenole zu bestimmen, sowie auch zur Bestimmung von Phenolen neben indifferenten Oelen, zum Beispiel von Eugenol im Nelkenöl, Thymol im Thymianöl, lässt sich das Kaliumbicarbonat verwenden.

Im ersten Fall werden 20 *g* Oel in einen Messcylinder eingeführt und 250 *g* Normal-Aetzkalilösung zugefügt, zu deren Herstellung man Wasser benutzt, welches mit Phenolen gesättigt war. Man schüttelt gut durch und liest nach vollkommenem Absitzen das Volumen der wässerigen Schicht ab. Nach Zusatz von wenig kohlensaurem Baryt schüttelt man wieder um und filtrirt rasch die Hälfte der wässerigen Lösung ab, worauf man Bicarbonat bis zur auftretenden Trübung zufliessen lässt. Die Anzahl Cubikcentimeter Bicarbonatlösung zieht man von 125 ab und erfährt die zur Lösung der Phenole erforderliche Menge Alkali.

Im zweiten Fall wird dasselbe Verfahren benutzt aber mit dem Unterschied, dass das zur Bereitung der Normal-Alkalilösung zu verwendende Wasser mit Eugenol, Thymol etc. gesättigt wird.

Titrirte Aethylaldehydlösung stellt X. Rocques[2]) aus mehrmals mit Aether verriebenem Aldehydammoniak dar. 1,386 *g* desselben bringt man in ein Messkölbchen von 100 *cc*, löst in 50 *cc* kaltem, 96 procentigem Alkohol und setzt 22,7 *cc* alkoholischer Normal-Schwefelsäure zu. Nach

[1]) Bull. soc. ind. Mühlhouse **66**, 250; durch Chem. Centralbl. **67**, (IV. Folge, 8. Jahrg.), II, 511.

[2]) Ann. chim. anal. appl. **3**, 365; durch Chem. Centralbl. **70**, (5. Folge, 3. Jahrg.) I, 60.

Zufügen von weiterem Alkohol bis zur Marke, gibt man noch 0,8 *cc* Alkohol zu. Diese Alkoholmenge soll das Volumen compensiren, welches der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Ammon einnimmt. Nach dem Umschütteln und nach eintägigem Stehen wird filtrirt. Die so erhaltene Lösung enthält 1 % Aldehyd in 96 procentigem Alkohol gelöst. Die klare Flüssigkeit wird schliesslich so weit mit Wasser und 50 procentigem Alkohol verdünnt, dass ein Liter 50 *mg* Aldehyd enthält.

Ueber maskirtes Jod berichtet H. Barnouvin[1]). Wenn durch Jod blau gefärbter Stärkekleister erhitzt wird, entfärbt er sich in einem gewissen Moment. Nach der bisherigen Annahme soll dies auf einer Dissociation der blauen Jodstärke beruhen, welche sich, falls das Jod nicht durch zu langes Kochen völlig verflüchtigt wurde, beim Erkalten wieder bilden soll. Entgegen allen sonstigen Erfahrungen kommt der Verfasser auf Grund seiner Versuche zu der Anschauung, die durch Erwärmung blauer Jodstärke farblos gewordene Flüssigkeit enthalte das Jod in festerer Bindung, wie er sich ausdrückt »maskirt«, und die blaue Jodstärke bilde sich beim Erkalten nicht wieder, selbst wenn die Einwirkung der Wärme nur kurz gedauert habe, und das Gefäss dabei fest verschlossen war. Durch Zusatz einer Auflösung von salpetriger Säure in Salpetersäure oder dergl. lasse sich die Bläuung wieder hervorrufen. Aehnlich wie Jodstärke verhalten sich Jodcellulose und eine gelbrothe Verbindnng von Jod mit Fungin, welche bei Absorption des Jodes durch Feuerschwamm entsteht. Barnouvin's Angaben bedürfen jedenfalls einer sorgfältigen Prüfung.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf Eisenchloridlösungen berichtet M. Roeser[2]). Der Verfasser beobachtete, dass dem Lichte ausgesetzte und in weissem, gut verschlossenem Glase aufbewahrte Eisenchloridlösungen beim längeren Aufbewahren einen Niederschlag von der Zusammensetzung Fe_2Cl_6, $6\,Fe_2O_3$, $9\,H_2O$ absetzen. Im Dunkeln wurde keine Abscheidung erhalten. Bei weiteren Versuchen ergab sich, dass nur dann eine Abscheidung erfolgt, wenn die Lösung neben Chlorid auch Chlorür enthält. Reine Eisenchloridlösung bleibt im Lichte wie im Dunkeln vollkommen klar.

---

1) Rép. Pharm. **54**, 529; durch Chemiker-Zeitung **23**, R. 1.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. (6. Sér.) **2**, 250; durch Chemiker-Zeitung **19**, R. 289.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Farbenreaction zur Unterscheidung der Chlorhydrate von Meta- und Paraphenylendiamin gibt L. Cuniasse[1]) an. Das Reagens ist eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 1 *g* Acetaldehyd in 100 *g* Alkohol von 50 %. Fügt man einige Tropfen dieses Reagens zu einer wässerigen Auflösung von Metaphenylendiaminchlorhydrat und erwärmt, so entsteht nach dem Erkalten eine prachtvolle Gelbfärbung mit starker grüner Fluorescenz, während das salzsaure Salz des Paraphenylendiamins ein Orangeroth ohne Fluorescenz gibt.

Eine Vergleichung einiger Reactionen auf Formaldehyd hat B. M. Pilhashy[2]) ausgeführt und zusammengestellt.

Schiff's Reagens, die fuchsinschweflige Säure, ruft mit den meisten Aldehyden in verdünnten Lösungen eine violette Färbung hervor, welche aber ebenso erhalten wird, wenn man das Reagens der Luft aussetzt, oder wenn man die zu prüfende Flüssigkeit, selbst bei Abwesenheit eines Aldehyds, mit dem Reagens erwärmt. Ebenso reagiren Phenol und Schwefelsäure[3]) und Diazobenzolsulfosäure nicht nur mit Formaldehyd, sondern auch mit den meisten anderen Aldehyden. Nessler's Reagens gibt sowohl mit Formaldehyd wie auch mit Acetaldehyd einen Niederschlag; dasselbe bewirkt Anilin mit diesen Aldehyden.

Die Trillat'sche Reaction[4]) soll für Formaldehyd allein gelten. An mehreren Versuchen zeigt jedoch der Verfasser, dass die Trillat'sche Reaction nur durch Dimethylanilin oder seine Salze hervorgerufen wird und auch bei Abwesenheit von Formaldehyd eintritt.

Lebbin's Nachweis[5]) lässt sich noch ausführen bei einer Verdünnung von 1 Theil Formaldehyd und 200000 Theilen Wasser, während

1) Ann. Chim. anal. appl. **4**, 156; durch Chem. Centralblatt **70**, I, 1297.
2) Journal of the American chemical Society **22**, 132.
3) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 331.
4) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 85.
5) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 518.

bei Anwendung von Morphinchlorhydrat[1]) und Schwefelsäure die Grenze schon bei 1 : 1000 erreicht ist.

Das beste Reagens auf Formaldehyd scheint eine Auflösung von 1 *g* Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 *g* Natriumacetat in 10 *cc* Wasser zu sein. Bei einer Verdünnung von 1 : 250000 *g* geben noch 3 *cc* Flüssigkeit, mit 5 Tropfen des Reagens und 5 Tropfen Schwefelsäure etwa 1 Minute erhitzt, nach drei Minuten eine leichte grüne Färbung, welche nach 10 Minuten langem Stehen deutlich auftritt.

Rimini's Reaction mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Nitroprussidnatrium und concentrirter Natronlauge ruft bei einer Verdünnung von 1 : 100000 eine tiefe, bei 1 : 1000000 eine hellere Blaufärbung hervor, welche rasch durch Grün, Gelb und Hellbraun in Roth übergeht.

Der Nachweis von Benzin in regenerirtem Alkohol geschieht nach G. Halphen[2]) dadurch, dass man die Benzolkohlenwasserstoffe in Diazoverbindungen überführt, diese mit Naphtolen kuppelt und so Oxyazofarbstoffe erhält, welche eine intensive Färbekraft besitzen, wodurch die Reaction zu einer sehr scharfen wird. Man hat also folgende Reactionen auszuführen:

Abscheiden der Kohlenwasserstoffe durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Wasser; Nitriren derselben, Reduciren der Nitroproducte zu Aminen mittelst Zinks und Salzsäure; Diazotiren durch Zusatz von Natriumnitrit und Kuppeln mit einem Naphtol in alkalischer Lösung. Der Verfasser erhielt auf diese Weise einen roth-orangen Farbstoff mit α-Naphtol. Auch die höheren Homologen des Benzols lassen sich auf diese Weise deutlich nachweisen.

Die Benzolöle sind zur Denaturirung des für Heiz- und Leuchtzwcke dienenden Alkohols vorgeschlagen worden. Es ist deshalb aus steuertechnischen Rücksichten wichtig, die Benzole in etwa regenerirten Alkoholen nachweisen zu können.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Für die Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffes in den Excrementen bedient sich A. Desgrez[3]) der Oxydation derselben mit einem

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 333.

[2]) Journ. Pharm. Chim. (6. Sér.) **11**, 373; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 136.

[3]) C. R. Soc. de biol. 1897, S. 107; durch Bull. de la Soc. chim. de Paris **19**, 943; vergl. auch die gleichen Vorschläge in dieser Zeitschrift **39**, 583.

Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure. Der Verfasser hat gefunden, dass die vom Organismus ausgeschiedenen organischen Verbindungen, wie Harnsäure, Cholesterin, Harnstoff etc., durch das obige Gemenge so zersetzt werden, dass der gesammte Kohlenstoff der Verbindungen in Kohlensäure übergeführt wird.

Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl veröffentlichen L. Maquenne und E. Roux[1]). Die Verfasser empfehlen 0,5 bis 1 *g* Substanz unter Zusatz von 0,5 *g* Quecksilber und 3 *g* Kaliumsulfat aufzuschliessen. Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so muss noch, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen, eine halbe Stunde weiter gekocht werden. Das Quecksilber wird durch Hinzufügen von 1 *g* Natriumhypophosphit abgeschieden und zur Regulirung des Siedens ausgeglühter Bimsstein zugesetzt. Da die Schwefelsäure bisweilen einen beträchtlichen Stickstoffgehalt aufweisen kann — die Verfasser haben in reiner concentrirter Schwefelsäure des Handels bis 3,65 *mg* Ammoniak-Stickstoff in 20 *cc* Säure gefunden — so ist dieser bei der Bestimmung zu berücksichtigen. Ferner ist bei Verwendung von Lackmus als Indicator die durch Neutralisirung der Lauge frei werdende Kohlensäure unschädlich zu machen. Die Verfasser erreichen dies dadurch, dass sie in den etwas verengten Hals des Destillationskolbens in einem Drahtnetz Bimssteinstückchen einhängen, über welche man die Lauge einfliessen lässt. Diese halten die Kohlensäure zurück und werden später durch das zurückfliessende Condenswasser in die nun alkalische Flüssigkeit ausgewaschen. Die Destillation ist in einer halben Stunde beendet.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Für die Bestimmung des Formaldehyds empfiehlt J. Wolff[2]) die von Blank und Finkenbeiner[3]) angegebene Methode. Er wendet letztere in folgender Modification an. 10 *g* Formaldehyd von der üblichen Stärke (circa 40 $^0/_0$) werden zu 50 *cc* verdünnt. 5 *cc* dieser Lösung versetzt man mit 10 *cc* einer dreifach normalen Natronlauge und fügt hierzu ein Gemenge von 15 *cc* Wasserstoffsuperoxyd von circa 12 Volumprocent und 50 *cc* Wasser. Nach circa 10 bis 15 Minuten wird die überschüssige Lauge mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt unter Benutzung

1) Ann. Chim. appliq. **4**, 145; durch Chem. Centralblatt **70**, I, 1295.
2) Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genussmittel **8**, 87.
3) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 62.

bei Anwendung von Morphinchlorhydrat[1]) und Schwefelsäure die Grenze schon bei 1 : 1000 erreicht ist.

Das beste Reagens auf Formaldehyd scheint eine Auflösung von 1 *g* Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 *g* Natriumacetat in 10 *cc* Wasser zu sein. Bei einer Verdünnung von 1 : 250000 *g* geben noch 3 *cc* Flüssigkeit, mit 5 Tropfen des Reagens und 5 Tropfen Schwefelsäure etwa 1 Minute erhitzt, nach drei Minuten eine leichte grüne Färbung, welche nach 10 Minuten langem Stehen deutlich auftritt.

Rimini's Reaction mit Phenylhydrazinchlorhydrat, Nitroprussidnatrium und concentrirter Natronlauge ruft bei einer Verdünnung von 1 : 100000 eine tiefe, bei 1 : 1000000 eine hellere Blaufärbung hervor, welche rasch durch Grün, Gelb und Hellbraun in Roth übergeht.

Der Nachweis von Benzin in regenerirtem Alkohol geschieht nach G. Halphen[2]) dadurch, dass man die Benzolkohlenwasserstoffe in Diazoverbindungen überführt, diese mit Naphtolen kuppelt und so Oxyazofarbstoffe erhält, welche eine intensive Färbekraft besitzen, wodurch die Reaction zu einer sehr scharfen wird. Man hat also folgende Reactionen auszuführen:

Abscheiden der Kohlenwasserstoffe durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Wasser; Nitriren derselben, Reduciren der Nitroproducte zu Aminen mittelst Zinks und Salzsäure; Diazotiren durch Zusatz von Natriumnitrit und Kuppeln mit einem Naphtol in alkalischer Lösung. Der Verfasser erhielt auf diese Weise einen roth-orangen Farbstoff mit α-Naphtol. Auch die höheren Homologen des Benzols lassen sich auf diese Weise deutlich nachweisen.

Die Benzolöle sind zur Denaturirung des für Heiz- und Leuchtzwecke dienenden Alkohols vorgeschlagen worden. Es ist deshalb aus steuertechnischen Rücksichten wichtig, die Benzole in etwa regenerirten Alkoholen nachweisen zu können.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Für die Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffes in den Excrementen bedient sich A. Desgrez[3]) der Oxydation derselben mit einem

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 333.

[2]) Journ. Pharm. Chim. (6. Sér.) **11**, 373; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 136.

[3]) C. R. Soc. de biol. 1897, S. 107; durch Bull. de la Soc. chim. de Paris **19**, 943; vergl. auch die gleichen Vorschläge in dieser Zeitschrift **39**, 583.

Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure. Der Verfasser hat gefunden, dass die vom Organismus ausgeschiedenen organischen Verbindungen, wie Harnsäure, Cholesterin, Harnstoff etc., durch das obige Gemenge so zersetzt werden, dass der gesammte Kohlenstoff der Verbindungen in Kohlensäure übergeführt wird.

Beobachtungen bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl veröffentlichen L. Maquenne und E. Roux[1]). Die Verfasser empfehlen 0,5 bis 1 *g* Substanz unter Zusatz von 0,5 *g* Quecksilber und 3 *g* Kaliumsulfat aufzuschliessen. Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so muss noch, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen, eine halbe Stunde weiter gekocht werden. Das Quecksilber wird durch Hinzufügen von 1 *g* Natriumhypophosphit abgeschieden und zur Regulirung des Siedens ausgeglühter Bimsstein zugesetzt. Da die Schwefelsäure bisweilen einen beträchtlichen Stickstoffgehalt aufweisen kann — die Verfasser haben in reiner concentrirter Schwefelsäure des Handels bis 3,65 *mg* Ammoniak-Stickstoff in 20 *cc* Säure gefunden — so ist dieser bei der Bestimmung zu berücksichtigen. Ferner ist bei Verwendung von Lackmus als Indicator die durch Neutralisirung der Lauge frei werdende Kohlensäure unschädlich zu machen. Die Verfasser erreichen dies dadurch, dass sie in den etwas verengten Hals des Destillationskolbens in einem Drahtnetz Bimssteinstückchen einhängen, über welche man die Lauge einfliessen lässt. Diese halten die Kohlensäure zurück und werden später durch das zurückfliessende Condenswasser in die nun alkalische Flüssigkeit ausgewaschen. Die Destillation ist in einer halben Stunde beendet.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Für die Bestimmung des Formaldehyds empfiehlt J. Wolff[2]) die von Blank und Finkenbeiner[3]) angegebene Methode. Er wendet letztere in folgender Modification an. 10 *g* Formaldehyd von der üblichen Stärke (circa 40 %) werden zu 50 *cc* verdünnt. 5 *cc* dieser Lösung versetzt man mit 10 *cc* einer dreifach normalen Natronlauge und fügt hierzu ein Gemenge von 15 *cc* Wasserstoffsuperoxyd von circa 12 Volumprocent und 50 *cc* Wasser. Nach circa 10 bis 15 Minuten wird die überschüssige Lauge mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt unter Benutzung

---

1) Ann. Chim. appliq. 4, 145; durch Chem. Centralblatt 70, I, 1295.
2) Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genussmittel 3, 87.
3) Vergl. diese Zeitschrift 39, 62.

guter Lackmustinctur als Indicator. Der Säuregehalt des Wasserstoffsuperoxydes, sowie des Formaldehyds ist bei der Analyse in Rechnung zu setzen.

Es empfiehlt sich, stets möglichst unter gleichen Bedingungen in Bezug auf angewandte Mengen und Volumina zu arbeiten. Bei minderprocentigen Formaldehyden wendet man deshalb entsprechend grössere Substanzmengen an.

Für die Bestimmung und den Nachweis sehr kleiner und geringer Mengen von Formaldehyd wendet der Verfasser ein colorimetrisches Verfahren an. Dasselbe gründet sich auf die von Trillat[1]) angegebene Reaction: Condensation des Formaldehyds mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Oxydation der Base mittels Bleisuperoxyds zu dem entsprechenden Carbinol.

Die zur volumetrischen Bestimmung des Acetaldehydes früher von ihm angegebene Methode[2]) hat X. Rocques[3]) modificirt. Der Verfasser gefunden, dass nach seinen früheren Angaben richtige Resultate erhalten hatte werden, wenn das alkoholische Gemenge von Aldehyd und Natriumbisulfit nach 24stündigem Stehen bei einer Temperatur von 25—30° titrirt wird. Sinkt dagegen die Temperatur während der 24 Stunden unter 25°, zum Beispiel auf 15°, so werden unrichtige Zahlen gefunden.

Der Verfasser empfiehlt deshalb, die zur Bestimmung nöthigen beiden Versuche in gleicher Weise anzusetzen. Die beiden 100 *cc*-Kölbchen werden dann mit Gummistopfen verschlossen und während 4 Stunden in einem Wasserbade bei 50° erwärmt. Nach dieser Zeit kühlt man ab und bestimmt in der früher angegebenen Weise den Ueberschuss an Bisulfit.

Nach dieser Modification lassen sich alkoholische Lösungen untersuchen die 0,5—2,0 % Acetaldehyd enthalten. Bei Gehalten unter 0,5 % wendet man zur Bestimmung verdünntere alkoholische Bisulfitlösungen und Jodlösungen an. Bei einem Gehalt von 0,5—0,1 % wird die empfohlene Bisulfitlösung mit dem gleichen Volumen 50procentigen Alkohols verdünnt; ausserdem wendet man $^1/_{20}$ Normal-Jodlösung an. Sinkt der Gehalt unter 0,1 % so wird die Bisulfitlösung mit Alkohol auf's Zehnfache verdünnt und $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung angewandt.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 85 und auch **40**, 668.

2) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 472.

3) Comptes rendus **127**, 764 und Bull. de la soc. chim. de Paris **19**, 916; vergl. auch diese Zeitschrift **41**, 61.

Für die Bestimmung der Phenole schlägt W. Vaubel[1]) unter Bezugnahme auf die Arbeit von Ditz und Cedivoda[2]) vor, die Phenole und Kresole in stark salzsaurer Lösung direct mit einer Bromlauge[3]) (Gemenge von Kaliumbromat und Kaliumbromid) zu bromiren bis zum Eintreten der Reaction auf Jodkaliumstärkepapier. Nach den von ihm gemachten Beobachtungen scheint sich die Carbolsäure in dieser Weise bestimmen zu lassen. Diese directe Bromirungsmethode würde sich einfacher ausführen lassen als die von Ditz und Cedivoda empfohlene Methode.

Die Bromirung in stark saurer Lösung empfiehlt der Verfasser auch für die von ihm angegebene Methode zur Bestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren[4]). Hierdurch wird die Erkennung des Endpunktes der Bromirung sehr verschärft.

Die Untersuchung von Milchsäurelösungen des Handels lässt sich nach F. Jean[5]) auf folgende Weise ausführen:

Man bestimmt zunächst die Gesammtacidität der Milchsäurelösung und berechnet diese als Schwefelsäure. In einer weiteren Probe bestimmt man die fixen Säuren, indem man die Lösung mehrere Male auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und titrirt.[6]) Zur Bestimmung der Milchsäure dampft man 10 *cc* ein, wiederholt dieses ebenfalls einige Male unter Zusatz von Wasser, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und neutralisirt in der Siedehitze mit Baryumcarbonat. Der Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene verdampft, der Rückstand verascht, um so das Laktat in das Carbonat zu verwandeln. Das in heissem Wasser Unlösliche wird durch Filtration getrennt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser in titrirter Salzsäure gelöst, die Kohlensäure durch Auskochen vertrieben und die überschüssige Säure durch Lauge zurückbestimmt.

---

1) Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 1031.
2) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 490.
3) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 89 u. 91.
4) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 91.
5) Ann. chim. anal. appliq. **5**, 285; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 312.
6) Die Differenz zwischen beiden Titrationen entspricht dem Gehalt an flüchtigen organischen Säuren. Die fixen Säuren bestehen in der Regel neben Milchsäure aus freien Mineralsäure und Oxalsäure.

Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure mit 0,009 ergibt sich der Milchsäuregehalt [1]).

Zur Bestimmung der Bernsteinsäure in gegohrenen Flüssigkeiten dampfen J. Laborde und L. Moreau [2]) 100 *cc* unter Zusatz von 20 *g* reinem Sande in einer Porzellanschale zur Trockene. Die nach dem Erkalten hart gewordene Masse wird unter Zusatz von 100 *g* Schrotkörnern No. 4 gut verrieben und dann mit Aether vollständig extrahirt. Den ätherischen Auszug dampft man ein, nimmt den Rückstand mit wenig heissem Wasser auf und versetzt bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Zur Verseifung der Glycerinester wird eingedampft und in dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand bestimmt man den Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Bernsteinsäure. Dieser fällt um circa 0,1—0,2 $^0/_0$ zu hoch aus, da beim Eindampfen die flüchtigen Säuren nicht vollständig verjagt werden. Diesen Fehler kann man eliminiren, indem man die mit Kalilauge gesättigte Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsteinsäure destillirt. Der Destillationsrückstand wird mit Aether ausgezogen und etwa in den Auszug gegangene Weinsäure als Weinstein entfernt.

Enthalten die Flüssigkeiten noch über 1 $^0/_0$ unvergohrenen Zucker, so dampft man bis zur Syrupconsistenz ein und behandelt den Rückstand behufs Extraction der Bernsteinsäure mit Alkohol, wobei der Zucker zurückbleibt. In dem verdampften alkoholischen Auszuge bestimmt man dann die Bernsteinsäure in der oben angegebenen Weise.[3])

Zur Bestimmung kleiner Invertzuckermengen neben viel Rohrzucker verwendet Pellet [4]) die von Violette modificirte Kupferlösung.

---

[1]) Hierzu möchte ich bemerken, dass die käufliche Milchsäure meistens einen Theil der Milchsäure nicht in direct titrirbarer Form enthält, indem sich ein inneres Anhydrid gebildet hat. Man muss deshalb, um die Milchsäure durch Titration richtig zu bestimmen, mit einem Alkaliüberschuss kochen und mit Säure zurücktitriren, wie dies auch bereits Ulzer und Seidel (vergl. diese Zeitschrift **38**, 58) angegeben haben. P. D.

[2]) Ann. Inst. Pasteur **18**, 657; durch Chem. Centralblatt **70**, II, 795.

[3]) Ich mache darauf aufmerksam, dass etwa vorhandene Milchsäure, die ja neuerdings im Wein in erheblicher Menge gefunden worden ist, als Bernsteinsäure mit bestimmt wird. P. D.

[4]) Bull. Ass. Chim. **17**, 699; durch Chemiker-Zeitung **24**. R. 135.

Diese ist jedesmal frisch zu bereiten aus gleichen Theilen einer Lösung von 34,64 *g* Kupfervitriol in 500 *cc* Wasser und einer Lösung von 200 *g* Seignettesalz und 130 *g* Natronhydrat in 500 *cc* Wasser; es entsprechen alsdann 10 *cc* des Gemisches 0,05 *g* Invertzucker. In der Kälte wird diese Lösung allmählich aber vollständig von Invertzucker reducirt, rascher bei 65—75⁰ und bei 85⁰ schon in 1—2 Minuten, und zwar scheidet sich das Kupferoxydul in einer Form ab, welche beim Calciniren an der Luft leicht und vollständig in wägbares Kupferoxyd übergeht; 1 *g* Kupfer entspricht dabei 0,453 *g* Invertzucker. Für die Untersuchung von Raffinade stellt man sich eine 40procentige Lösung dar. 25 *cc* derselben = 10 *g* Zucker werden in einem Glase von circa 125 *cc* Inhalt mit 25 *cc* der frisch gemischten Kupferlösung versetzt. Man stellt ein Thermometer hinein und erhitzt den Inhalt des Becherglases während 1—2 Minuten im kochenden Wasserbade auf 85—87°. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltrirt und als Oxyd zur Wägung gebracht.

Auf diese Weise ist es möglich, noch 0,01—0,02 %, unter Umständen selbst 0,005 % Invertzucker leicht und sicher zu bestimmen.

Ueber die Reduction des bei Zuckerbestimmungen erhaltenen Kupferoxyds mittelst Methylalkohols haben R. Andrlík und Hranička[1]) unabhängig von den Arbeiten von Farnsteiner[2]) und Bruhns[3]) Untersuchungen angestellt. Zur Filtration des erhaltenen Kupferoxyduls verwenden die Verfasser, wie Hefelmann[4]), einen mit Asbest ausgelegten Gooch'schen Tiegel. In demselben befindet sich ein grob durchlöchertes Platinblech, an welches zum leichten Herausnehmen ein Platindraht angenietet ist. Das Platinblech wird auch mit Asbest überdeckt.

Zur Reduction des geglühten Kupferoxyduls zu Kupfer wenden die Verfasser auch Methylalkohol an und haben hiermit befriedigende Resultate erhalten.

Für die Bestimmung des Tannins bedient sich Leo Vignon[5]) als Fällungsmittel an Stelle des üblichen Hautpulvers entleimter Rohseide. Wendet man auf 0,1 *g* Tannin, gelöst in 100 *cc*, circa 5 *g* Seide

[1]) Zeitschrift für Zucker-Ind. Böhm. **22**, 216; durch Chem. Centralblatt **69**. I, 275.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 462,

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 254.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 50.

[5]) Bull. de la soc. chim de Paris **19**, 923.

an und lässt man die Ausfällung bei einer Temperatur von 50° C. während 4—5 Stunden vor sich gehen, so wird alles Tannin gefällt, während Gallussäure und sonstige organische Substanzen in Lösung bleiben. Für die Bestimmung des Tannins gibt der Verfasser der Löwenthal'schen Methode, Titration mittelst Permanganatlösung bei Gegenwart von Indigolösung vor und nach der Ausfällung mit Seide, den Vorzug.

Zur Vorbereitung der Seide empfiehlt Vignon 20 *g* nach einander in 2 Bädern, die 50 *g* weisse Seife in 500 *cc* destillirtem Wasser gelöst enthalten, je 30 Minuten zu kochen. Die Seide wird in dem Seifenbade hin und her gezogen, nach dem ersten Bade ausgewunden, nach dem zweiten Bade wieder ausgewunden und mit destillirtem Wasser bis zur Entfernung des letzten Restes von Seife gewaschen.

In Bezug auf die Gerbstoffbestimmung mit Hautpulver bei Gegenwart von Melasse hat A. Gawalowski[1]) Versuche angestellt, auf Grund deren er zu dem Resultate gelangte, dass die absichtliche Beimischung von Melasse zu Gerbstoffextracten von keinem Einfluss auf oben erwähnte Bestimmung ist. Weiter führten seine Versuche den Verfasser zur Ansicht, dass Hautpulver allein und in Verbindung mit Gerbsäure als Reinigungsmittel für Zuckersäfte nicht verwendbar sein dürfte.

Eine Bestimmung des Nicotins im Tabak hat C. C. Keller[2]) ausgearbeitet. In einem Schüttelcylinder von 200 *cc* Inhalt werden zu 6 *g* trockenem Tabak 60 *g* Aether und 60 *g* Petroläther, sowie 10 *cc* einer 20 procentigen Kalilauge hinzugefügt, und die Mischung wird während einer halben Stunde kräftig geschüttelt. Nach 3—4 stündigem Stehen werden 100 *g* der ätherischen Lösung, entsprechend 5 *g* Tabak, durch ein Faltenfilter filtrirt und zur Entfernung des Ammoniaks, welches sich neben Nicotin in der Lösung befindet, ein kräftiger Luftstrom durchgeleitet. Nach 1—$1^1/_2$ Minuten fügt man 10 *cc* Alkohol, einen Tropfen einer 1 procentigen Jodeosinlösung und 10 *cc* Wasser hinzu, übersättigt, nachdem gut umgeschüttelt wurde, mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und bestimmt den Ueberschuss an Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak zurück. 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure entspricht 0,0162 *g* Nicotin.

---

1) Deutsch-Amerikanische Apothekerzeitung **21**, 60.

2) Ber. pharm. Ges. **8**, 145; durch Chemiker-Zeitung **22**, R. 159.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung der Luft. L. Heim[1]) arbeitete ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes der Luft an Russ aus. Er exponirt der zu untersuchenden Luft eine Reihe Glasschalen von 20 bis 24 *cm* Durchmesser, wie sie zur Herrichtung feuchter Kammern für bakteriologische Zwecke dienen. Diese Schalen werden 1 *cm* hoch mit destillirtem Wasser gefüllt, dem 1 % Carbolsäure zugesetzt ist, und mehrere Tage stehen gelassen. Es hat sich am vortheilhaftesten erwiesen, täglich das Wasser in den Schalen zu wechseln, die Russmenge in den gesammelten Proben zu bestimmen und den Durchschnittswerth für 24 Stunden zu berechnen.

In der Flüssigkeit der Schalen sammelt sich nicht nur der niederfallende Russ, sondern man findet darin auch Pflanzentheile, kleine Thierchen oder Stücke von ihnen (Flügel, Haare etc.), Sandkörner, Mauerbrocken und so weiter. Um den wirklichen Russgehalt wenigstens mit einiger Annäherung zu bestimmen, schlägt der Verfasser folgendes Verfahren ein. Zunächst werden alle mit blossem Auge erkennbaren Theilchen, die nicht Russ sind, mit einem kleinen Spatel entfernt. Dann wird die gesammte Flüssigkeit in einem grösseren Gefäss, am besten einem weiss emaillirten Topf, unter Zusatz von 5 % ihrer Menge an Kalilauge (Liquor Kali caustici des Deutschen Arzneibuches) gekocht. Nach 20 bis 30 Minuten wird mit Salzsäure neutralisirt, dann noch einmal eben so viel Salzsäure zugefügt, als zur Neutralisation verbraucht wurde, und abermals $^1/_2$ Stunde gekocht. Während des Kochens mit Lauge und mit Säure müssen die an der Gefässwand emporsteigenden, schwimmenden Theilchen mit Hülfe eines Glasstabes mit Gummiüberzug öfters in die Flüssigkeit hinabgewischt werden. Eventuell ersetzt man auch das verdampfende Wasser. Schliesslich wird die etwas abgekühlte Flüssigkeit mit allen suspendirten Theilen in ein Becherglas übergespült und darin 24 Stunden bedeckt der Sedimentirung überlassen. Danach filtrirt man durch ein Faltenfilter von 5 *cm* Halbmesser aus sehr gutem

[1]) Archiv f. Hygiene 27, 365.

Filtrirpapier, das zuvor mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 110° getrocknet war.[1]) Man trägt hierbei Sorge, alle schwarzen Theilchen auf das Filter zu bringen, Sandkörnchen dagegen nach Möglichkeit zurückzuhalten. Schliesslich wird das Filter säurefrei gewaschen.

Man breitet das Filter nunmehr möglichst glatt auf einer Glasplatte aus und durchmustert es bei 30- bis 50facher Vergrösserung unter dem Mikroskop. Hierbei entfernt man die leicht weg zu bringenden fremden Theile mit einer möglichst feinen Pincette und schätzt alsdann das Verhältniss zwischen Russ und dem sonstigen Rückstand ab, der in Folge der Vorbehandlung in der Grösse seiner einzelnen Theilchen die der Russpartikeln, welche von punktförmigen Gebilden bis zu millimetergrossen Schollen schwanken, nicht übertrifft. Danach legt man das Filter wieder in den Trichter zurück, wäscht mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei 110° und wägt. Aus dem gefundenen Gewicht und der beim Mikroskopiren erhaltenen Procentzahl findet man die Menge des während der Expositionszeit in die Schale gefallenen Russes. Bei Anstellung von Vergleichen rechnet man diese Werthe auf 24 Stunden und 1 *qm* Oberfläche um. Diese Grösse schwankte für Würzburg von 10,9 bis 490,0 *mg* und betrug im Mittel 135 *mg*; für Chemnitz war sie im Mittel 260 *mg*.

Unter Umständen ist eine Vergleichung des erhaltenen Filterrückstandes mit dem Bilde erwünscht, das eine genau abgewogene Menge Russ gewährt. Das Original enthält die Photogramme einiger solcher typischen Rückstände.

Ch. F. Mabery[2]) bestimmte die Verunreinigungen der Luft in Cleveland, einer grossen Fabrikstadt, in welcher jährlich ca. 117000 Tons Anthracit und 925000 Tons bituminöse Kohle verbrannt werden. Zur Bestimmung des Russes saugte er ca. 100 *l* Luft durch ein Verbrennungsrohr, das theilweise mit ausgeglühtem Asbest gefüllt war, verbrannte dann den zurückgehaltenen Russ und bestimmte die gebildete Kohlensäure durch Wägung eines vorgelegten Absorptions-Apparates. Der so ermittelte Kohlenstoffgehalt gibt etwas zu niedrige Werthe für den Russgehalt der Luft, weil ja der Russ nicht ausschliesslich aus Kohlenstoff besteht. Die so gefundene Russmenge schwankte von 1,5 *mg* bis 39,9 *mg* pro 1 *cbm* Luft.

---

[1]) Bei grösseren Russmengen vertheilt man den Niederschlag auf 2 solche Filter.

[2]) Journ. of the Americ. chem. Soc. **17**, 105.

Zur Bestimmung der Verbrennungsproducte des Schwefels wurden 25 bis 50 *l* Luft, nachdem sie ein Rohr mit ausgeglühtem Asbest passirt hatten, durch ein U-Rohr gesaugt, welches mit Natronlauge befeuchtete Glasstückchen enthielt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Brom oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt. So ergaben sich 0 bis 73,9 *mg* H_2SO_4 in 1 *cbm* Luft. Behufs gesonderter Bestimmung von Schwefelsäure und schwefliger Säure kann man einen Antheil der Absorptionsflüssigkeit bereits vor der Oxydation mit Chlorbaryum fällen.

Ferner wurden 6 bis 50 *l* Luft durch verdünnte Salzsäure geleitet, und in dieser freies Ammoniak und Albuminoid-Ammoniak nach den in der Wasseranalyse üblichen Methoden bestimmt. Es ergab sich für ersteres ein Gehalt von 0,11 bis 1,37 *mg*, für letzteres ein solcher von 0,10 bis 0,56 *mg* in 1 *cbm* Luft.

Schliesslich wurde noch Luft durch verdünnte Natronlauge (aus metallischem Natrium bereitet) geleitet und in dieser Lösung die Salpetersäure colorimetrisch mit Phenolsulfosäure, die salpetrige Säure colorimetrisch mit Sulfanilsäure und salzsaurem α-Naphtylamin bestimmt. Von ersterer fand der Verfasser 0,06 bis 1,06 *mg*, von letzterer 0,0006 bis 0,153 *mg* in 1 *cbm* Luft.

K. B. Lehmann[1]) beschäftigte sich mit der Bestimmung minimaler Schwefelwasserstoffmengen in der Luft. Durchsaugen der Luft durch alkalische Bleilösung oder durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung bewährte sich nicht. Dagegen gelang die Bestimmung mittelst Durchleitens durch schwache Jod-Jodkaliumlösung. Die Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 6 *l* in der halben Stunde mittelst Aspirators durch 10 *cc* $^1/_{100}$-Normaljodlösung geleitet, hinter der ein Gefäss mit 10 *cc* $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung eingeschaltet ist, um etwa mit fortgerissene Jodmengen zurückzuhalten. Als Absorptionsgefässe dienen die langen, von O. Schulz[2]) beschriebenen Röhren, durch welche die Luft nur in kleinen Bläschen eintritt. Zum Zustopfen der Absorptionsröhren benutzt man paraffinirte Korke. Man titrirt nach dem Durchsaugen der Luft die Jodlösung mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfat und die Natriumthiosulfatlösung mit $^1/_{100}$-Normal-

[1]) Archiv f. Hygiene **30**, 262.
[2]) Münchener medic. Wochenschrift 1891.

Jodlösung zurück. Hierbei können auch bei schwefelwasserstofffreier Luft kleine Differenzen auftreten, die einen Gehalt an dem verunreinigenden Gase vortäuschen. Verfasser hält deshalb nur solche Ergebnisse für richtig, die beim Durchleiten von 8 und von 30 *l* Luft übereinstimmende Resultate gaben.

Eine annähernde Schätzung gewinnt man auch, wenn man 8 *l* Luft mit einer Geschwindigkeit von 40 Minuten über ein frisch mit Bleinitrat getränktes Fliesspapierstreifchen von 5 *cm* Länge und 2 *cm* Breite leitet, das in den Anfang einer Glasröhre von 30 *cm* Länge und 12 *mm* Weite geschoben ist. Bei einem Gehalt der Luft von 0,0014—0,0020 pro Mille Schwefelwasserstoff färbt sich der Streifen blass gelblichbraun, bei 0,003 kräftig gelbbraun, bei 0,005 dunkelbraun und bei 0,008 pro Mille schwarzbraun.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft bedienen sich Kunkel und Fessel[1]) des Jodes. 50 bis 100 *l* durch Chlorcalcium getrocknete Luft werden durch ein leicht geknicktes Röhrchen von 2—3 *mm* lichter Weite geleitet, in dem sich einige Jodkörnchen befinden. Die Geschwindigkeit des Luftstromes soll 1 *l* in 8 bis 10 Minuten betragen. Etwa vorhandenes Quecksilber — und zwar noch 0,01 *mg* — findet man als Anflug von rothem Quecksilberjodid in dem Röhrchen. Dieses wird mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung aus der Röhre gespült, das überschüssige Jod rasch abfiltrirt, und der in Lösung gegangene Antheil desselben durch Natronlauge gebunden. Dann bestimmt man den Quecksilbergehalt der Lösung colorimetrisch mit Schwefelwasserstoff.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber Untersuchung von Jodoform und Jod enthaltenden Verbandstoffen und Arzneimitteln liegt eine Reihe zum Theil schon etwas älterer Arbeiten vor, über die ich nachstehend im Zusammenhang berichte.

---

[1]) Verhandl. d. physikal.-medic. Gesellsch. in Würzburg, **33**, 1; durch Chemiker-Ztg. **23**, R. 189.

Zur Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen verfährt man nach G. H. Boldingh[1]) in folgender Weise:

Man kocht 2 bis 4 *g* des zu untersuchenden Verbandstoffes mit Alkohol am Rückflusskühler in einem Kolben von 100 *cc* Inhalt aus und füllt die Lösung nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Einen aliquoten Theil dieser Flüssigkeit[2]) kocht man so lange mit überschüssiger concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler (etwa 1/2 Stunde), bis eine Probe überdestillirenden Alkohols geruchlos ist und sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr trübt. Man verdampft nun die Lösung, nimmt mit Wasser auf und bestimmt das als Kaliumjodid vorhandene Jod nach bekannten Methoden titrimetrisch.

Zur Werthbestimmung der Jodoformgaze übergiesst man nach dem Vorschlage von Gay[3]) mindestens 1/2 *m* Jodoformgaze im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit so viel Alkohol, dass sie davon bedeckt ist. Der Apparat ist mit Rückflusskühler versehen und in einen Glaskolben eingefügt, welcher eine zur Zersetzung des Jodoforms hinreichende Menge alkoholischer Kalilauge enthält. Diese erhitzt man zum Sieden, wodurch gleichzeitig Extraction und Zersetzung des Jodoforms erfolgt. Nach beendeter Extraction vereinigt man die alkoholische Flüssigkeit, sowie die Waschwasser und bringt mit Wasser auf 250 *cc*. In 10 *cc* dieser Lösung bestimmt man das Jod titrimetrisch.

Zur Bestimmung des Jodoforms in Jodoformgaze nach der von Gay angegebenen Methode ist es nach Astruc[4]) nöthig, darauf zu achten, dass die Spaltung des Jodoforms vollständig ist; um das Jodoform völlig zu zerlegen, sollen nach Astruc drei Stunden nöthig sein.

Zur Bestimmung des Jodoforms in Jodoformgaze gibt A. Jaworowsky[5]) ein recht umständliches Verfahren an, auf das ich hier nur hinweisen kann. Bemerken will ich, dass der Verfasser in einer besonderen Probe die Bestimmung des reinen, von Beschwerungsmitteln befreiten Gewebes ausführt und den Jodoformgehalt auf dieses Gewebe berechnet.

---

1) Pharm. Centralhalle **38**, 561.

2) Um das Volumen des Verbandstoffes zu berücksichtigen, bringt der Verfasser von den 100 *cc* so viel Cubikcentimeter in Abzug, als das Gewicht des Untersuchungsobjects beträgt, und berechnet den entnommenen aliquoten Theil auf den Rest.

3) Pharm. Zeitschrift f. Russland **32**, 601.

4) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 667.

5) Pharm. Zeitschrift f. Russland **32**, 725.

Ueber den gleichen Gegenstand liefert Schacherl[1]) einen beachtenswerthen Beitrag.

Der Verfasser führt die Zersetzung des Jodoforms, in Anlehnung an die Versuche von Boldingh, direct auf der Gaze aus, statt Kalioder Natronhydrat verwendet er jedoch eine frisch bereitete Lösung von Natriumaethylat. Zur Bestimmung des Jodoforms verfährt man nach Schacherl in folgender Weise: 1 bis 1,5 *g* bei 30 bis 50 procentiger Gaze, 2 bis 2,5 *g* bei jodoformärmeren Proben bringt man in eine Druckflasche, übergiesst mit einer Lösung von etwa 0,5 *g* Natrium in 25 bis 30 *g* absolutem Alkohol und erhitzt die verschlossene Flasche $^1/_2$ Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten dampft man die alkoholische, bräunlich gefärbte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser auf ein kleineres Volumen ein, säuert nach dem Abkühlen mit verdünnter, von salpetriger Säure völlig freier Salpetersäure an, filtrirt in einen 200 *cc* fassenden Kolben, fügt $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung (30 *cc* dürften genügen) hinzu und füllt bis zur Marke auf.

Nach kräftigem Schütteln lässt man kurze Zeit stehen, filtrirt, versetzt 100 *cc* des Filtrates mit 2 *cc* einer gesättigten, chlorfreien Eisenalaunlösung und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung den Ueberschuss an Silberlösung zurück. Die Anzahl Cubikcentimeter Rhodanlösung, mit 2 multiplicirt, zieht man von der angewandten Silberlösung ab; die Differenz ergibt die an Jod gebundene Menge der Silberlösung, woraus man durch Multiplication mit 0,01309 den Gehalt an Jodoform findet.

Bei der eigenthümlichen Art der Angabe des Gehaltes genügt die Jodoformbestimmung zur Controle der Handelswaare nicht, es ist vielmehr noch die Bestimmung der trockenen Gaze auszuführen. Zu diesem Zweck erschöpft man 3 bis 4 *g* der Jodoformgaze in einem Ludwig-schen Filtrirröhrchen, welches in einen Extractionsapparat hineinpasst, mit Alkohol und trocknet das Röhrchen nach Beendigung dieser Operation bei 100° C. bis zum constanten Gewicht. Addirt man die Procente von Jodoform und Gaze und zieht diese Summe von 100 ab, so erhält man die Menge des zur Fixirung dienenden Glycerins, sowie der vorhandenen Feuchtigkeit. Es ist nun üblich, den Procentgehalt derart anzugeben, dass man mittheilt, wie viel Theile Jodoform auf 100 Theile

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 69.

Gaze[1]) vorhanden sein sollen; auf das Glycerin und andere Körper nimmt man keine Rücksicht. Mit Recht rügt der Verfasser das Falsche einer derartigen Angabe, hält es aber für zwecklos, dagegen anzukämpfen, da sich dieser Modus einmal eingebürgert hat.

Die Herstellung und Prüfung der Jodoformgaze hat Richard Firbas[2]) zum Gegenstande eines Vortrages gemacht, auf den ich hier jedoch nur hinweisen kann. Hervorheben will ich, dass der Verfasser die häufig wenig befriedigenden Resultate der Jodoformbestimmung nicht nur durch Fehler in den Methoden zu erklären sucht, denn die Differenz beträgt in manchen Fällen mehrere Procente, sondern er empfiehlt auch, die Beschaffenheit des Jodoforms zu berücksichtigen. Firbas hat ein Jodoform untersucht, welches nur 93% reines Jodoform enthielt, und Morpurgo[3]) berichtet sogar über Handelssorten dieses Körpers, in welchen er nur 80,1, 85,4, 88,7 und 94,4% reines Jodoform bestimmen konnte; der fehlende Rest soll zum grössten Theile aus Feuchtigkeit bestanden haben.

Ueber Untersuchungen betreffend die Haltbarkeit der Jodoformgaze berichtet A. Adler[4]). Veranlasst durch die von der Wiener Verbandstoff-Fabrik Kahnemann und Krause in den Handel gebrachte, patentirte haltbare Jodoformgaze sind in neuerer Zeit wiederholt Untersuchungen über die Haltbarkeit dieses Verbandstoffes ausgeführt worden.

Schacherl und später Jahoda haben nun in systematischer Weise festzustellen gesucht, welchen Einfluss die Art der Verpackung auf den Procentgehalt der Jodoformgaze ausübt, und zwar in einem Zeitraum von 1 bis zu 12 Monaten. Es wurde dazu folgendes Verfahren eingeschlagen:

Von einem Stück frisch bereiteter, 10procentiger Jodoformgaze wurden 22 Packete von je $^1/_4$ *m* hergestellt, und zwar in der Weise, dass bei der einen Hälfte der Packete die gewöhnliche Pharmakopoee-Packung mit zugeklebten Cartons, bei der anderen Hälfte die Patent-

---

[1]) Da man bei der Fabrikation nicht von einer bei 100° C. getrockneten, sondern von lufttrockner Gaze ausgeht, so wäre es wohl richtiger, für die Berechnung eine solche zu Grunde zu legen, wie das auch im hiesigen Laboratorium üblich ist. H. M.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 141.

[3]) Giornale di Farmacia durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 141.

[4]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **52**, 241.

Verpackung der Firma Kahnemann und Krause zur Anwendung kam. Aus den bei den Analysen erhaltenen Zahlen geht deutlich hervor, dass bei der Patent-Verpackung und Aufbewahrung ein Verlust an Jodoform durch Abdunsten nicht stattfindet; die Zahlen scheinen aber auch deutlich zu zeigen, dass es praktisch unmöglich ist, ein durchaus gleichmässiges Product herzustellen, welchem Umstande die unregelmässigen Schwankungen im Jodoformgehalte zuzuschreiben sind. Der auf die Gaze bezogene Jodoformgehalt beträgt im Mittel bei der Pharmakopoee-Packung: 9,32 %, bei der Patent-Packung 10,26 %.

Ueber feuchtes Jodoform macht G. Vulpius[1]) Mittheilung. Der Verfasser hat ein Präparat untersucht, welches im Exsiccator 13 % an Gewicht abnahm; da eine absichtliche Beschwerung des Jodoforms nach Lage der Umstände ausgeschlossen war, so deutet der beobachtete Wassergehalt darauf hin, dass manche Jodoformsorten, je nach der Herstellung, das Wasser stark zurückhalten und deshalb sorgfältig getrocknet werden müssen. Der Verfasser empfiehlt, diesem Umstande bei der Prüfung des Präparates Rechnung zu tragen und einen über 1 % hinausgehenden Feuchtigkeitsgehalt zu beanstanden.

Eine neue Methode zum Nachweise und zur Bestimmung kleiner Mengen Jodoform theilt M. G. Denigès[2]) mit. Der Verfasser gründet sein Verfahren auf das Verhalten von Jodoform zu aromatischen Aminen beim Erhitzen, wobei sich gefärbte Rosanilinsalze bilden; als sehr geeignet für diese Zwecke erwies sich das Dimethylanilin, welches mit Jodoform ein violettes, methylirtes Fuchsin gibt und ausserdem Jodoform mit intensiv gelber Farbe löst, auch wenn es sich nur um sehr kleine Mengen dieses Körpers handelt. Anilin lässt sich nicht immer an Stelle von Dimethylanilin anwenden.

Die Ausführung der Versuche geschieht in folgender Weise: Kann man das Jodoform durch Schütteln mit Aether von den Substanzen trennen, mit denen es gemischt ist, so dampft man die Aetherlösung zur Trockne und versetzt den Rückstand mit 3 bis 4 Tropfen Dimethylanilin. Bei Anwesenheit von Jodoform nimmt die Mischung sofort eine sehr deutliche Gelbfärbung an. Die so erhaltene Flüssigkeit erhitzt man einige Augenblicke bis nahe zum Sieden und verdünnt nach dem Erkalten mit etwas Alkohol; die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden

[1]) Pharm. Centralhalle 35, 259.
[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 54, 64.

Lichte roth, im reflectirten violett, wenn eine grössere Menge Jodoform zugegen ist, und nur violett (auch im durchfallenden Lichte) wenn die Jodoformmenge sehr gering ist oder wenn man zu stark mit Alkohol verdünnt hat. Diese violette Flüssigkeit zeigt, auch in sehr grosser Verdünnung, ein sehr scharfes Absorptions-Spectrum, das aus einem Bande besteht, welches das ganze Gelb und die Hälfte des Grün bedeckt; das Maximum der Absorption befindet sich nahe dem Roth. Nach Denigès kann man auf diese Weise bis zu 0,1 *mg* Jodoform erkennen.

Befindet sich das Jodoform gelöst in einem mit Aether mischbaren Lösungsmittel, und kann man dasselbe durch Aether deshalb nicht isoliren, so sind die bisher üblichen Methoden nicht ausreichend. Liegt beispielsweise Jodoform-Guajakol zur Untersuchung vor, so bringt man in ein Reagensglas 4 bis 5 Tropfen des Präparates und eine gleiche Menge Dimethylanilin. Bei guter Durchmischung nimmt die Flüssigkeit eine Gelbfärbung an, deren Intensität der Menge des Jodoforms proportional ist. Erhitzt man die Masse etwa eine halbe Minute vorsichtig und verdünnt alsdann mit Alkohol, so tritt Violettfärbung ein, und die Flüssigkeit gibt das beschriebene Absorptions-Spectrum.

Zur quantitativen Bestimmung des Jodoforms kann man dieselbe Reaction benutzen, indem man auf colorimetrischem Wege mit einer gestellten Lösung von Jodoform in Dimethylanilin die zu untersuchende Flüssigkeit (Aetherextract und die neunfache Menge Dimethylanilin) vergleicht.

Ueber das Dijodoform berichten Maquenne und Taine[1]). Unter der Bezeichnung Dijodoform verstehen die Verfasser das Tetrajodäthylen C_2J_4, welches sie als Jodoformersatz empfehlen. Der Körper bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Perjodacetylen (C_2J_2) oder durch Einwirkung von Kalilauge und Jod auf das von Maquenne dargestellte Baryumcarbid, das man in Benzin oder Chloroform suspendirt. Die beste Darstellungsmethode des Dijodoforms ist nach Bocquillon folgende: Man löst Dijodacetylen in Schwefelkohlenstoff, vermischt diese Lösung mit einer Lösung einer berechneten Menge Jod in Schwefelkohlenstoff und verdampft das Gemisch unter möglichstem Luftabschluss. Der Körper bleibt als in Wasser unlöslicher Rückstand zurück, welcher aus Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, am besten aber aus heissem Toluol umkrystallisirt werden kann. Aus Toluol

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **47**, 810.

krystallisirt das Dijodoform in wohl ausgebildeten, prismatischen Nadeln von gelber Farbe vom Schmelzpunkt 192° C. (corr.). Frisch dargestellt und vor Licht geschützt aufbewahrt zeigt das Präparat fast keinen Geruch, am Licht bräunt es sich und nimmt nach und nach einen eigenthümlichen Geruch an. Gegen Reagentien ist das Dijodoform im Allgemeinen ziemlich widerstandsfähig, selbst von kochender concentrirter Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Alkoholische Kalilauge zerlegt es in der Wärme leicht unter Bildung von Jodkalium, welche Reaction auch zur quantitativen Bestimmung des Jodgehaltes im Dijodoform dienen kann.

Ueber die Darstellung und Werthbestimmung der Jodwatte macht Soulard[1]) Mittheilung. Zum Herstellen dieses Verbandstoffes eignet sich nach den Erfahrungen des Verfassers am besten die nicht entfettete Watte. Man bringt 100 *g* solcher Watte in eine geräumige Glasstöpsel-Flasche, in welche man vorher 8 *g* Jod eingewogen hat, und erhitzt im Wasserbade etwa 2 Stunden, bis sich an den Wandungen des erkalteten Gefässes kein Jod mehr zeigt. Bei diesem Process werden von der Watte 3 *g* Jod chemisch gebunden, die Bindung des Jods nimmt zu, wenn die Temperatur beim Imprägniren 100° C. übersteigt; die so erhaltene Watte lässt sich zu Pulver zerreiben.

Das freie Jod bestimmt man nach Soulard in der Weise, dass man 1 *g* Jodwatte in einem Becherglase mit 10 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung und 90 *cc* Wasser gut durchrührt, davon 5 *cc* abfiltrirt und den Ueberschuss an Natriumthiosulfat durch $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zurücktitrirt.

Ueber die Untersuchung von Jodwatte berichtet ferner Barnouvin[2]). Nach den Beobachtungen des Verfassers verhält sich Jodwatte, je nach der Darstellungsweise, verschieden gegen chemische Reagentien. Solche Präparate, die aus angefeuchteter Watte dargestellt und mit Schwefelsäure und Jod gebläut sind, verändern durch Wasser ihre Farbe nicht; dagegen wird die Jodwatte der französischen Pharmakopoee, ebenso auch aus nicht feuchter Watte hergestellte, durch Schwefelsäure und Jod gebläute, durch Wasser sofort entfärbt. Die nach der französischen Pharmakopoee dargestellte Jodwatte löst sich in Schweitzer'schem

---

1) Pharm. Centralhalle **38**, 38.
2) Pharm. Centralhalle **39**, 610.

Reagens (Kupferoxyd-Ammoniak); Präparate, die mit Jodtinctur oder aus angefeuchteter Watte und Jod bereitet sind, lösen sich in diesem Reagens wesentlich schneller auf. Während sich das nach der französischen Pharmakopoee dargestellte Präparat an der Luft rasch entfärbt, behalten die nach den beiden anderen Verfahren erhaltenen Watten längere Zeit ihre Farbe. Durch Schwefelsäure wird Jodwatte der französischen Pharmakopoee grünlich blau gefärbt, nach einigen Minuten geht diese Farbe in Blau über; mit Jodtinctur bereitete Jodwatte wird bei dieser Behandlung sofort blau, ebenso verhält sich das aus angefeuchteter Watte erhaltene Präparat, doch erhält bei diesem die blaue Farbe nach einiger Zeit einen Stich in's Violette. Durch Zinkchlorid werden alle drei Präparate blau gefärbt.

Ueber die Untersuchung der Jodvasogene[1]) von Klever und von Pearson berichtet F. Wichlog[2]).

Das Präparat von Klever in Köln stellt eine ölige, bei 15° C. völlig klare, braunrothe Flüssigkeit dar, von eigenthümlichem, entfernt an Jodoform erinnerndem Geruch; gegen empfindliches Lackmuspapier reagirt die Flüssigkeit schwach sauer. Beim Abkühlen bis auf etwa + 4° C. wird das Klever'sche Präparat zwar dickflüssiger, bleibt aber homogen, eine Trübung durch Ausscheidung fetter Körper ist nicht wahrnehmbar; das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9258; beim vorsichtigen Erwärmen gibt das Präparat Ammoniak ab. Schüttelt man eine kleine Menge des Jodvasogens mit einem Ueberschuss von Wasser kräftig, so entsteht eine gelbliche, nur wenig schäumende Flüssigkeit von emulsionsartigem Charakter, die sich nach einiger Zeit in zwei Schichten scheidet; eine braungelbe, obere, ölige und eine wässerige, fast farblose. Diese wässerige Schicht bleibt auch nach wiederholtem Filtriren schwach getrübt, sie zeigt eine schwach saure Reaction und enthält Ammonsalze und Jodide. In Petrolbenzin ist das Präparat fast vollständig, bis auf einige schwere, dunkelbraune Tropfen, mit dunkelgelber Farbe löslich.

Das Jodvasogen von Pearson in Hamburg ist dunkler gefärbt wie das Klever'sche Präparat, ist diesem aber sonst ähnlich; sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9275. Bei + 4° C. scheidet

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 735.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 137.

sich aus dem Pearson'schen Jodvasogen beim längeren Stehen ein dicker salbenartiger Körper ab; im Uebrigen gibt dieses Präparat dieselben Reactionen, wie das oben beschriebene.

Die vom Verfasser bei der Analyse der beiden Jodvasogene erhaltenen Zahlen sind in beistehender Tabelle aufgeführt.

Fabrikant	Asche %	Ammoniak %	Freies Jod %	Gesammt-Jod %	Fett: unverseifbar %	Fett: verseifbar %
Klever	0	0,42	0,32	2,78	76,65	18,82
Pearson	0,08	0,73	nicht bestimmbar	5,69	65,71	26,05

Berichtigung.

Im Jahrgang **40** dieser Zeitschrift, Seite 641, Zeile 11 von oben lies: „100 *g*" statt „10 *g*".

Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen.

Von

H. Behrens.

I. Gruppen-Reactionen.

1. Mit Magnesiumacetat und Natriumphosphat wurden nur in Lösungen von Ammoniumsalzen die bekannten hemimorphen Kryställchen in vollkommener Ausbildung erhalten. In Lösungen der Salze von Alkylaminen (auch der quaternären) entstanden aus Nadeln und Stäbchen zusammengesetzte Krystallskelette, die sich dem Typus des Ammonium-Magnesiumphosphats um so mehr nähern, je kleiner die Anzahl der Alkylgruppen ist. Die Reaction erfolgt nicht mit Diaminen, dagegen liefern diese, ebensowohl wie die Monamine, schön krystallisirende Analoga des Natrium-Ammoniumphosphats. Aromatische Amine haben diese Reactionen nicht gegeben.

2. Mit Uranylacetat erhält man in Lösungen von Salzen des Ammoniums und der Alkylamine Doppelsalze, deren Krystalle durch prismatische Form an Kalium, durch tetraëdrische an Natrium erinnern. Ammonium-Uranylacetat gab neben einander Prismen von 400—500 μ und kleinere, nicht polarisirende dreiseitige und sechsseitige Täfelchen, wahrscheinlich beide rhomboëdrisch, löslicher als Natrium-Uranylacetat. Eigenthümlich ist das Verhalten gemischter Lösungen von Trimethylamin und Tetramethylium, mit welchen Uranylacetat grosse vierstrahlige Sterne (500 μ) hervorbringt. Die Triacetate der Alkylamine mit Magnesia und Uranoxydul schliessen sich völlig dem Natrium-Magnesium-Uranylacetat an. Mit Alkylendiaminen wurden entsprechende Reactionen nicht erhalten, ebensowenig mit aromatischen Aminen.

3. Kaliumferrocyanid und Salzsäure bringen nicht allein in Lösungen der Salze tertiärer Amine schwer lösliche und gut krystallisirende Verbindungen hervor (Fischer'sche Reaction), sondern reagiren

eben so charakteristisch und mit viel grösserer Empfindlichkeit auf quaternäre Alkylbasen (Einzelheiten weiter unten). In gemischten Lösungen können Krystalle von abweichenden Formen entstehen, in der Art, dass die Aethylbase sich vorwiegend geltend macht. Man kann hierbei an Bildung complexer Basen denken und an morphotrope Krystalle von Doppelsalzen. Für die zweite Auffassung spricht der Umstand, dass die neu gebildeten Krystalle durch Wasser getrübt werden, und dass aus ihrer Lösung nach einander Krystalle des Ferrocyanids der Methylbase, der Aethylbase, und bei weiterem Abdunsten, unter Verschwinden der genannten, Krystalle der abweichenden Form anschiessen. Uebermaass der Reagentien führt leicht zu Abscheidung sechsseitiger Säulchen und Täfelchen von Ferrocyanwasserstoff, in der Wärme zu Flocken von Berlinerblau. Essigsäure ist frei von diesem Fehler, jedoch wird durch ihre Anwendung der Verlauf der Reaction ungebührlich verlangsamt.

4. Platintetrachlorid liefert auch mit Diaminen brauchbare Reactionen. Octaëdrische Chloroplatinate, schwer löslich: Ammoniak (60—80 μ), Tetramethylium (80—120 μ); leicht löslich: Trimethylamin. Rhomboëdrisch, meist sechsseitige Blättchen, bis 500 μ: die normalen Monalkylamine. Rhombisch, pseudooctaëdrisch: Tetraäthylium, Aethylendiamin; prismatisch (400—500 μ): Dimethylamin, Isobutylamin, Trimethylendiamin; bis 1500 μ: Pentamethylendiamin. Monoklin: Diäthylamin, Triäthylamin, Diamylamin, Tetramethylendiamin.

Die Krystalle der Chloroplatinate von Dimethylamin und Diäthylamin zeigen parallele Verwachsung, wobei das Chloroplatinat des Dimethylamins den Habitus der zusammengesetzten Gebilde beherrscht.

5. Jodoplatinate. Man gibt zu der Lösung der Amine zunächst ein Uebermaass von Natriumjodid, sodann, in kleinen Antheilen, verdünnte Platinlösung. Die Krystallformen entsprechen denen der Chloroplatinate. Farben: schwarz, violett und roth, nicht dichroïtisch. Karminroth: Tetraäthylium. Rothviolett: Methylamin. Blauviolett: Aethylamin. Schwarz, an den Rändern violett: Dialkylamine; in dünnen Blättchen indigoblau: Tetramethylendiamin. Schwarz: Trialkylamine, Tetramethylium, Aethylendiamin, Trimethylendiamin, Pentamethylendiamin. — Bemerkenswerth ist das Verhalten der Monalkylamine in Gegenwart von Ammoniak. Es entstehen alsdann morphotrope Mischkrystalle, in denen der Habitus des Ammoniumjodoplatinats vorherrschend

ist, schwarze, rechtwinklige Kreuze an Stelle von rothen oder violetten sechsseitigen Blättchen.

6. Mit Platindichlorid geben die freien Amine blassrothe Nachbildungen des Magnus'schen Salzes, die sich mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen von diesem Typus entfernen. Grüne Nadeln wurden nur mit Trimethylamin erhalten.

7. Gegen Palladiumdichlorid verhalten die Monalkylamine sich wie Ammoniak. Die Dialkylamine geben kurze Stäbchen, die tertiären leicht lösliche, unvollkommen ausgebildete Aggregate. Entsprechende Verbindungen der quaternären Basen konnten überhaupt nicht in Krystallen abgeschieden werden.

8. Chloranil bringt Erscheinungen hervor, welche im Hinblick auf entsprechende Reactionen des Piperidins und Coniins von besonderem Interesse sind. In wässeriger Lösung von Ammoniak entstehen auf Zusatz von Chloranil vorwiegend rothbraune, wasserlösliche, untergeordnet rothbraune, unlösliche und sublimirbare, endlich, an Flittern von Chloranil haftend, vereinzelte unlösliche, nicht sublimirbare, grüne Nadeln. Das lösliche rothbraune Reactionsproduct findet man als Ammoniumsalz der Chloranilaminsäure ($O_2C_6Cl_2(NH_2).OH$) beschrieben. Da aber $O_2C_6Cl_2.NH_2.OH + H_2O = O_2C_6Cl_2.NH_4O.OH$, so kann die fragliche Säure als saures Ammoniumsalz der Chloranilsäure ($O_2C_6Cl_2(OH)_2$) aufgefasst werden, und diese Auffassung erhält überwiegende Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, dass ausschliesslich ein derartiges Product entsteht, wenn man mit Lösungen von quaternären Alkylaminen arbeitet, ganz so, als ob man Natronlauge oder Kalilauge genommen hätte, und weiter noch durch die Uebereinstimmung nach Form und optischen Eigenschaften, welche zwischen Krystallen besteht, welche durch Reaction der in Wasser gelösten freien Basen mit Chloranil entstanden sind, und solchen, die durch Wechselwirkung zwischen den Chloriden und Natriumchloranilat dargestellt wurden.

Die unlöslichen rothbraunen Nadeln, in vorwiegender Menge mittelst alkoholischen Ammoniaks zu erhalten, gehören dem Chloranilamid ($O_2C_6Cl_2(NH_2)_2$) an. Alkylirte Homologe waren leicht von Monalkylaminen zu erhalten, schwierig von Dialkylaminen, wasserfreie Lösungen von Trialkylaminen in Benzol gaben ausschliesslich leicht zersetzbare, grüne Nadeln. Es ist hiernach für das grüne Reactionsproduct eine abweichende Bildungsweise anzunehmen, wobei nicht die Chloratome, sondern der Chinonsauerstoff des Chloranils betheiligt sein dürfte, mit

dem Stickstoff der Basen als Bindeglied. Für diese Annahme spricht das Verhalten von Benzochinon zu Benzollösungen von Triäthylamin und Diamylamin. Aethylendiamin und Piperazin verhalten sich gegen Chloranil wie Alkylamine. Piperidin und Coniin schliessen sich als cyklische Imide an. Von aromatischen Basen sind mir nur vereinzelte ähnliche Verbindungen mit Chloranil bekannt: mit Dimethylanilin, mit α-Naphtylamin und mit Indol.

II. Monamine.

A. Gruppenscheidung.

1. Das von O. Hinsberg[1]) empfohlene Benzolsulfochlorid hat sich auch für mikrochemische Arbeiten als sehr geeignet erwiesen. Da es weder auf tertiäre noch auf quaternäre Amine wirkt, muss eine dieser Gruppen auf anderem Wege abgeschieden werden. Hierfür kommen die quaternären Amine in Betracht, welche durch Destillation mit Natronlauge nicht verflüchtigt, und wenn die Lauge nicht allzu concentrirt ist, auch nicht zersetzt werden. Man setze deshalb, wenn die Destillation lange dauert, von Zeit zu Zeit Wasser zu. Vollständige Trennung ist auf diesem Wege schwer zu erreichen, für den vorliegenden Zweck aber auch nicht nöthig. Sind in den übergehenden Dämpfen durch den Geruch und durch Salzsäure (Nebel und Verdampfungsrückstand) keine flüchtigen Amine mehr nachzuweisen, so wird der Destillationsrückstand, nach Uebersättigung mit Salzsäure, abgedampft, und die trockne Salzmasse, noch warm, mit Chloroform (besser mit Isobutylalkohol) ausgezogen, worin die Chloride der quaternären Amine sich lösen. Fällung mit Natriumjodid aus wässriger Lösung führte nicht zum Ziel.

2. Durch Schütteln des Destillats mit Benzolsulfochlorid und einem Uebermaass von Natronlauge werden die primären Amine (einschliesslich Ammoniak) in alkalilösliche Benzolsulfamide verwandelt, die secundären liefern unlösliche Derivate, die tertiären bleiben unverändert in Lösung. Die Reaction ist in fünf Minuten beendet, man erwärmt alsdann kurze Zeit, um überschüssiges Benzolsulfochlorid zu zersetzen. Von einer Bildung unlöslicher Derivate aus primären Aminen, durch Einwirkung von je zwei Molecülen Benzolsulfochlorid[2]), hat man in der kurzen Zeit, welche zur Verarbeitung mikrochemischer Proben erforder-

---

[1]) Annalen **265**, 178.

[2]) Wassily Solonina, Chem. Centralblatt 1897, II, 848.

lich ist, und bei dem ansehnlichen Ueberschuss an Alkali wenig zu fürchten.[1])

3. Nach Abkühlen, Durchschütteln und Absitzen[2]) wird die alkalische Lösung abgenommen und mit Salzsäure übersättigt, dann werden die ausgefallenen Sulfamide durch Schütteln mit Benzol gesammelt und abgehoben. In dem Benzol sind gelöst die Derivate der primären Amine und des Ammoniaks.

4. In der sauren Lösung (3) befinden sich die tertiären Amine, meist in hinlänglicher Reinheit für weitere Untersuchungen.

5. Der Niederschlag von Operation 2 besteht aus Derivaten der secundären Amine. Er ist in der Regel leicht auszuwaschen. Sollte dies nicht der Fall sein, so sammle man ihn durch Schütteln mit Benzol oder Chloroform.

6. Die Benzol- oder Chloroformlösungen von 3 und 5 werden in Röhrchen von ungefähr 5 *cm* Länge und 3 *mm* Weite gebracht, aus diesen das Lösungsmittel durch Erwärmen und Einblasen von Luft entfernt, schliesslich wird das Vierfache des Rückstandes an rauchender Salzsäure hinzugefügt, und das Röhrchen zugeschmolzen. Die Zersetzung der Sulfamide, welche zu Benzolsulfosäure und zu den Chlorhydraten der betreffenden Alkylamine führt, erfolgt bei 150—160° in 10 Minuten. Das Erhitzen wird am schnellsten und bequemsten in einem kleinen Metallbade ausgeführt, einem mit einer bei 160° schmelzenden Legirung von 3 Theilen Blei, 3 Theilen Zinn, 1 Theil Wismuth gefüllten eisernen Kästchen, in welches ein eisernes Rohr von 7 *cm* Länge eingepasst ist, um in dasselbe die zugeschmolzenen Röhrchen einschieben zu können. In höchstens 5 Minuten ist mit dieser Vorrichtung die verlangte Temperatur erreicht und kann dann mittelst einer kleinen leuchtenden Flamme leicht auf solcher Höhe gehalten werden, dass die Legirung breiig bleibt.

B. Erkennung der einzelnen Basen.

1. Ammoniak und primäre Alkylamine.

a) Das Verseifungsproduct von A 3 wird, nachdem durch Erwärmen der grösste Theil der freien Salzsäure ausgetrieben ist, mit Natrium-

[1]) Eine Probe Aethylamin, mit Benzolsulfochlorid und Lauge im Ueberschuss geschüttelt, gab nach $1^1/_2$ Minuten Oeltropfen, nochmals mit mehr Lauge geschüttelt, wurde die Flüssigkeit nach 4 Minuten klar und gab mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag.

[2]) Nöthigenfalls durch Schleudern zu beschleunigen.

carbonat neutralisirt und sodann etwa ein Drittel mit Natronlauge destillirt. Das Destillat wird zu dem zurückbehaltenen Antheil hinzugefügt, und dies Gemisch der Destillation unterworfen. Das Ammoniak findet sich in den ersten Tropfen des Destillats angehäuft. Es wird erkannt an der octaëdrischen Form seines Chloroplatinats, an den grünen Nadeln seines Reactionsproducts mit Kaliumchloroplatinit (Magnus'sches Salz) und den hemimorphen Kryställchen des Magnesiumdoppelphosphats. Ob das Ammoniak beseitigt ist, kann mittelst der Jodoplatinate geprüft werden (I, 5). Krystallisiren dieselben in röthlichen oder bläulichen, sechsseitigen Blättchen, so kann man zu b übergehen.

b) Man fügt einen Ueberschuss von Natronlauge zu und setzt die Destillation (unter Zusatz einiger Glassplitter oder Platinschnitzel) fort, bis die Dämpfe geruchlos werden und feuchtes, rothes Lackmuspapier kaum noch bläuen. Die Trennung des Methylamins (Siedepunkt — 6°) von Aethylamin (Siedepunkt + 18°) durch fractionirte Destillation der gemischten Lösungen in Wasser liess viel zu wünschen übrig. Ebenso die Abscheidung in Gestalt von Jodoplatinaten, wobei vorwiegend Mischkrystalle entstanden. Die besten Ergebnisse wurden mit Dinitronaphtolaten der Monalkylamine erzielt. Als Reagens dient Dinitro-α-Naphtol, das auch bei Siedhitze in Wasser nur wenig löslich ist. Man erwärmt einen Ueberschuss des Reagens mit dem Destillat und lässt durch Abkühlen die Dinitronaphtolate auskrystallisiren. Dies kann einiges Abwarten mit sich bringen, infolge Neigung zu Bildung übersättigter Lösungen. In der Regel fällt zuerst das Dinitronaphtolat des Aethylamins aus, in langen, gelbbraunen Stäbchen und Nadeln (bis 200 μ), die überdies durch recht starken Dichroïsmus (axial blassgelb, basal dunkelbraun) gekennzeichnet sind. Später folgt das Dinitronaphtolat des Methylamins, als Büschel und moosähnliche Häufchen kurzer, meist gekrümmter Haare von orangerother Farbe, beinahe undurchsichtig, am besten in auffallendem Licht wahrzunehmen. Eine Störung durch Mischkrystalle hat sich bei dem Gebrauch dieses Reagens nicht fühlbar gemacht. Will man die Basen wieder abscheiden, so löse man die Dinitronaphtolate durch Erwärmen mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge und lasse den grössten Theil des Natrium-Dinitronaphtolats auskrystallisiren, wodurch die Destillation erleichtert wird.

Von höheren Homologen sind Normal-Butylamin und Normal-Amylamin untersucht worden. Das Dinitronaphtolat des Butylamins bildet

citronengelbe, rhomboidische Tafeln (600 μ, Länge zu Breite wie 5 : 1), die oft zu gekrausten Rosetten, bis 3 *mm* auswachsen; das Dinitronaphtolat des Amylamins bildet kürzere und schmälere orangefarbene Leisten (300 μ, Länge zu Breite wie 15 : 1), meist zu krummhaarigen Besen auswachsend. Die Trennung unter einander und von den weiter oben besprochenen Dinitronaphtolaten kann mittelst Terpentinöls erzielt werden, worin das Dinitronaphtolat des Amylamins leicht, das des Butylamins schwer löslich, das des Aethylamins unlöslich ist.

2. Secundäre Alkylamine.

Das Verseifungsproduct von A, 5 wird durch Abdampfen von Salzsäure befreit, und der Rückstand mit Natronlauge destillirt. Mit dem Destillat verfahre man wie unter *1*, b. Die Dinitronaphtolate von Dimethylamin und Diäthylamin zeigen nicht den grossen Unterschied in der Löslichkeit, welcher für die Monalkylamine zu annähernder Trennung ausreicht, dies wird aber aufgewogen durch auffällige Verschiedenheit in Form und Färbung. Von Dimethylamin erhält man strauchähnliche Gebilde, aus Stäbchen von 80—100 μ aufgebaut, von lebhafter Orangefarbe, schwach durchscheinend, während Diäthylamin einzeln liegende, rhomboidale und rechtwinklige Täfelchen (100—150 μ) liefert, gelbbraun, röthlich, axial orange, basal braunroth, vollkommen durchsichtig. Das Dinitronaphtolat von Diamylamin bildet ähnliche Täfelchen, die jedoch kaum 30 μ messen, ferner sind dieselben leicht löslich in Terpentinöl, das Chlorhydrat des Diamylamins dagegen ist schwer löslich in Wasser.

3. Tertiäre Alkylamine. S. A. 4.

Die ungleiche Löslichkeit der Chloroplatinate gestattet eine ausreichende Scheidung von Trimethylamin und Triäthylamin. Versetzt man die saure Lösung (A, 4), nachdem durch Erwärmen der grösste Theil der freien Salzsäure beseitigt ist, mit Platinlösung, so setzen sich zunächst bräunliche, rhomboidische Täfelchen (70—100 μ) des Chloroplatinats von Triäthylamin ab, die dem monoklinen System angehören. Weit später, erst unter dem Eintrocknen, erscheinen grössere, unvollkommen entwickelte Octaëder, am Rande oft nur unförmliche Knollen des Chloroplatinats von Trimethylamin. Zwischen gekreuzten Nicols werden sie vollkommen dunkel und sind auf diese Weise leicht von den stark polarisirenden Krystallen, welche dem Diäthylamin angehören, zu unterscheiden. In stark verunreinigten Lösungen kann die Krystalli-

sation des Chloroplatinats von Trimethylamin ausbleiben. Man wasche alsdann die Krystallmasse mit einigen Tropfen Wasser und destillire die so erhaltene Lösung mit Natronlauge, wobei ein wenig verdünnte Salzsäure vorgelegt wird. Das Destillat wird abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure (I, 3) auf Trimethylamin geprüft. Die Ferrocyanverbindung des Trimethylamins bildet farblose, stark lichtbrechende, polarisirende, rhombische Pyramiden (70—100 μ), welche an Krystalle von Silbersulfat erinnern und aus heissem Wasser leicht umzukrystallisiren sind. Triäthylamin liefert unter gleichen Umständen lange monokline Stäbe (3 *mm*). Auslöschungswinkel 15°, löslicher als die Pyramiden der Trimethylaminverbindung. Sind die beiden Basen zu gleichen Theilen gemischt, so erscheinen anfangs pyramidale Kryställchen, später die langen Prismen. Von da ab machen sich Störungen geltend; es treten gelbliche Octaëder auf, die sich zu dicken Stäben zusammenfügen, während die Pyramiden verschwinden. Wasser trübt und löst diese Neubildungen, wonach der Kreislauf auf's Neue beginnen kann.

4. *Quaternäre Alkylamine.*

Die mit Chloroform oder Isobutylalkohol ausgezogenen Chloride (A, 1) sind von genügender Reinheit für weitere Untersuchung, die mittelst Platinlösung oder Kaliumferrocyanids und Salzsäure ausgeführt werden kann. Prüft man mit Platinlösung, so kommen in der Regel zuerst die isotropen Octaëder (80—120 μ) des Tetramethylium-Chloroplatinats, erheblich später grössere, polarisirende Pseudo-Octaëder (rhombische Pyramiden) zum Vorschein, dem Tetraäthylium angehörend. Das schön gefärbte Jodoplatinat des Tetraäthyliums hat für die Erkennung neben Tetramethylium keinen Werth; es wird durch kleine Mengen von Tetramethylium und von Ammoniak in derselben Weise abgeändert, wie die Jodoplatinate der Monalkylamine (I, 5).

Die Reaction mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure ist ungleich empfindlicher als die mit Platinichlorid, dafür ist sie Störungen der einen Base durch die andere ausgesetzt, welche bei Anwendung von Platinlösung nicht vorkommen. Die Ferrocyanverbindungen der Tetralkylamine sind so schwer löslich, dass man gut thut, aus heisser Lösung zu fällen. Man erwärme nach Zusatz von Kaliumferrocyanid und setze bei Siedhitze ein Tröpfchen verdünnter Salzsäure zu. Meistens zeigen sich zuerst Rauten und Sechsecke (100—150 μ), dem Tetramethylium

angehörig, später quadratische Plättchen (60—120 μ) der Verbindung des **Tetraäthyliums** Beide sind sehr dünn, mit Farben erster Ordnung polarisirend. Im weiteren Verlauf können Störungen auftreten, derselben Art wie bei den Ferrocyanverbindungen der Trialkylamine, dieselben lassen jedoch länger auf sich warten. Die Reaction ist hiernach wegen ihrer Empfindlichkeit und wegen der charakteristischen Krystallformen zu empfehlen, zumal für verunreinigte Lösungen.

III. Diamine.

A. Trennung von Monaminen.

Die Alkylendiamine sind leicht zu benzoyliren und ihre Dibenzoylderivate sind durch geringe Löslichkeit in heissem Wasser ausgezeichnet. Man schüttele mit **Benzoylchlorid** und einem Ueberschuss von Natronlauge, um überschüssiges Benzoylchlorid zu zersetzen, welches dem Reactionsproduct eine teigige Beschaffenheit gibt. Dies letztere tritt indessen auch ein in Gegenwart der meisten Monamine. Um diese (und Ammoniak) zu beseitigen, wird das Reactionsproduct mit Wasser erwärmt, bis die teigige Beschaffenheit verschwunden ist. Hiernach wird es getrocknet, um aus Alkohol umkrystallisirt zu werden.

B. Erkennung der einzelnen Basen.

1. Man löse die gemischten **Dibenzoylderivate** in einem Proberöhrchen durch Erwärmen mit Alkohol, füge Wasser zu bis zu beginnender Trübung, erwärme bis zum Verschwinden derselben, warte ab, bis beim Erkalten abermals Trübung aufgetreten ist und bringe nunmehr einen Tropfen unter das Mikroskop. Von Aethylendiamin erhält man sofort Krystalle, von den Polymethylendiaminen zunächst Tröpfchen, die geraume Zeit bestehen bleiben, wenn Pentamethylendiamin zugegen ist. Man bedecke alsdann das Präparat, nachdem der grösste Theil des Alkohols verdunstet ist, und lege es für eine halbe Stunde beiseite. **Aethylendiamin** liefert kurze, rechtwinklige Stäbchen (80—100 μ); **Trimethylendiamin** weit längere, spitzige Nadeln (300—400 μ); **Tetramethylendiamin** dünne, quadratische Plättchen (30—50 μ), oft auf einer Kante stehend, kreuzweis verwachsen; **Pentamethylendiamin** sechsseitige Plättchen derselben Grösse und Verwachsung. Zur Unterscheidung der beiden letzt genannten können die Brechungsindices herangezogen werden. Benzol ($n = 1,50$) bringt die

quadratischen Plättchen beinahe zum Verschwinden, während die Sichtbarkeit der sechsseitigen Plättchen des Pentamethylenderivats wenig beeinträchtigt wird. Gegenseitige Störungen kommen nicht vor zwischen Aethylendiamin, Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin, dagegen fällt es schwer, gut ausgebildete Kryställchen der Dibenzoylderivate zu erzielen, wenn Trimethylendiamin mit Tetra- und Pentamethylendiamin gemischt ist. Man gehe in diesem Fall zu 2 über. Unter allen Umständen ist Benzoylchlorid ein werthvolles Hülfsmittel für Abscheidung der Alkylendiamine aus verdünnten Lösungen.

2. Um von den Dibenzoylderivaten zu Chlorhydraten der Alkylendiamine zu gelangen, schmelze man dieselben mit verdünnter Salzsäure (1 Theil rauchende Säure, 1 Theil Wasser) ein und erhitze zwei Stunden lang auf 160—170°. Das Product wird nach Austreibung der freien Salzsäure mit Natronlauge destillirt. Meint man, mit Pentamethylen zu thun zu haben, so muss die Destillation fortgesetzt werden, bis die Lauge einen hohen Siedepunkt erreicht hat. Das Destillat wird in Salzsäure aufgefangen. Am wenigsten löslich unter den in Frage kommenden ist das Chloroplatinat des Aethylendiamins und zugleich am wenigsten geneigt, übersättigte Lösungen zu bilden. Man prüft also zunächst den ersten Antheil des Destillats mit Platinlösung auf Aethylendiamin, hiernach wird der grössere Antheil abgedampft, auf den Rückstand Platinlösung (1 : 10) gebracht und nach einer halben Minute von einem etwa entstandenen Niederschlage von Aethylendiamin-Chloroplatinat abgezogen. Nach kurzer Zeit kommen dann, vom Rande des flachen Tropfens ausgehend, die Chloroplatinate der Polymethylendiamine zum Vorschein. A e t h y l e n d i a m i n liefert dicke, rhombische Kryställchen (25 μ), die man, ohne Anwendung der Nicols, für Würfel und Octaëder halten könnte. T r i m e t h y l e n d i a m i n gibt rechtwinklige Stäbchen (250 μ), T e t r a m e t h y l e n d i a m i n blassbräunliche, rechtwinklige Blättchen, in auffallender Weise zu Ranken und Moosbüscheln von 1000 μ verwachsen. P e n t a m e t h y l e n d i a m i n endlich lange Nadeln (bis 2 *mm*) und zugespitzte Prismen. Gemenge machen nur dann Schwierigkeit, wenn darin Trimethylendiamin neben Pentamethylendiamin vorkommt. Für Tetramethylendiamin neben Pentamethylendiamin leistet Platinlösung vorzügliche Dienste. Zuerst pflegen die langen, gelben Nadeln der Pentamethylenverbindung zu erscheinen, später bilden sich dazwischen ohne irgend welche Störung die bräunlichen Ranken und Büschel des Tetramethylendiaminchloroplatinats.

Zum Schluss ist noch eine charakteristische Reaction des Aethylendiamins zu erwähnen, welche sich auf die Orthostellung seiner Amidogruppen (gemeinsam mit dem selten vorkommenden $\alpha\beta$-Propylendiamin) gründet. In der Wärme löst Aethylendiamin eine beträchtliche Menge von Phenanthrenchinon, fügt man danach concentrirte Salzsäure hinzu, so schlägt die Farbe von gelb in schwärzlichgrün um, und alsbald scheiden sich graue Blättchen ab, Rauten (bis 60 μ) mit einem spitzen Winkel von 80°, daneben Sechsecke und Rechtecke, dichroïtisch von graulich gelb bis schwarz. Sie bestehen aus dem Chlorhydrat eines Pyrazins, das in gelben Nädelchen zurückbleibt, wenn man die grauen Blättchen erwärmt oder anhaltend mit Wasser kocht. Liegt Aethylendiamin als Chlorhydrat vor, so kann man mit Phenanthrenchinon und Essigsäure abdampfen, kurz vor dem Eintrocknen Natronlauge zufügen, abermals bis zu beginnendem Eintrocknen abdampfen und schliesslich in concentrirter Salzsäure lösen. Hat man hierbei zu viel Säure genommen, so kann die Krystallbildung durch einen kleinen Zusatz von Wasser eingeleitet werden. Die Polymethylendiamine lösen ebenfalls Phenanthrenchinon. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich grüne Flocken ab, die durch Salzsäure röthlich gelb gefärbt, aber nicht zu dichroïtischen Krystallen umgebildet werden.

Delft, Mikrochemisches Laboratorium, April 1902.

Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Cadmium, Kobalt, Mangan und Zink.

Von

Henry D. Dakin.[1])

Bekanntlich geben die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung von Cadmium, Kobalt, Mangan und Zink, welche auf der Ausfällung dieser Metalle aus ihren Lösungen durch Alkaliphosphate beruhen, sehr genaue Resultate. Um jedoch schneller zu solchen zu gelangen, wäre eine titrimetrische Bestimmung der ausgefällten Doppelphosphate erwünscht. Die folgenden Versuche beweisen, dass die erwähnten Metalle genau bestimmt werden können, wenn man nach der von Stolba[2]) zur

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaction.
[2]) Chem. Centralblatt 1866, S. 727.

Titrirung von Ammonium-Magnesiumphosphat angewandten Methode verfährt.

Das Verfahren besteht darin, dass man den Niederschlag des betreffenden Doppelphosphates in einer gewissen Menge Normalsäure löst und den Ueberschuss derselben mit Normalalkali unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurücktitrirt. Das Ende der Titration ist erreicht, sobald das gesammte Metall in Sulfat oder Chlorid und die Phosphorsäure in Monophosphat übergegangen ist:

$$M''(NH_4)PO_4 + H_2SO_4 = M''SO_4 + (NH_4)H_2PO_4.$$

Es ist rathsam, zur Titration nur kleine Substanzmengen zu verwenden, da sonst starke Normallösungen angewandt werden müssten, was grössere Versuchsfehler bedingen würde.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden die verschiedenen Doppelphosphate in solcher Form erzeugt, wie sie bei wirklichen analytischen Arbeiten thatsächlich vorkommen. Bestimmte Gewichtsmengen dieser Niederschläge wurden in überschüssiger $^n/_{10}$-Schwefelsäure gelöst, und es wurde der Ueberschuss an letzterer durch Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge bestimmt.

Die Schwefelsäure wurde genau auf reines Natriumcarbonat eingestellt und auch mit Chlorbaryum gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Es erwies sich als zweckmässig, zum Lösen der Niederschläge einen beträchtlichen Ueberschuss an Säure zu verwenden, da bei Zusatz von nur etwas mehr als der theoretischen Menge Säure sich leicht ein feinkrystallinischer Niederschlag bildet. Derselbe hat vielleicht die Zusammensetzung $M''HPO_4$; der Verlauf der hierbei stattfindenden Reaction soll später genauer studirt werden.

Gute Resultate erhält man leicht, wenn man mit verdünnten Lösungen und bei einer Temperatur arbeitet, welche nur wenig über Zimmertemperatur liegt.

Cadmium.

Bei der Bestimmung des Cadmiums durch Fällung als Ammonium-Cadmiumphosphat müssen besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Austin[1]) hat den Gegenstand näher untersucht und ist dabei zu der Schlussfolgerung gelangt, dass man einen Niederschlag von richtiger Zusammensetzung nur bei Gegenwart von etwa 10 % Chlorammonium

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **22**, 20 (1899).

in der Lösung erhält, während andererseits grössere Mengen von Ammoniumsalzen auf den Niederschlag lösend wirken. Die Fällung wurde mit der heissen Lösung vorgenommen, und der Niederschlag wurde erst nach längerem Stehen abfiltrirt.

Die Versuche von Miller und Page[1]) befinden sich nicht in Uebereinstimmung mit diesen Resultaten. Diese Autoren finden, dass man bei Befolgung der Vorschrift Austin's unfehlbar zu niedrige Resultate erhält, und nach vielen Versuchen sind sie zu der Art der Fällung übergegangen, welche von mir[2]) bei Zink, Mangan und Kobalt angewandt worden ist. Als besonders wichtig betonen sie, dass die Fällung nicht in heisser Lösung geschehen darf, da das Cadmium-Ammoniumphosphat hierbei thatsächlich unter Abgabe von Ammoniak zersetzt wird.

Meine eigenen Versuche bestätigen diese Angabe durchaus, und es ergab sich, dass Proben von heiss gefälltem Cadmium-Ammoniumphosphat etwa 4 % ihres Ammoniakgehaltes verloren hatten; ohne Zweifel wird sich diese Zahl noch erhöhen, wenn das Erwärmen der auszufällenden Lösung längere Zeit fortgesetzt wird.

Es hat sich ergeben, dass kalt gefälltes und bei Wasserbadtemperatur getrocknetes Cadmium-Ammoniumphosphat genau 1 Aequivalent Constitutionswasser enthält, wie auch Miller und Page angeben, dass es also nicht nach der von Drewsen[3]) aufgestellten Formel

$$4\,[Cd(NH_4)PO_4],\ 5\,H_2O$$

zusammengesetzt ist.

Das bei den folgenden Versuchen benutzte Cadmium-Ammoniumphosphat war durch Fällung einer einprocentigen reinen Cadmiumnitratlösung mit der wässerigen Lösung des zehnfachen Gewichtes Phosphorsalz in der Kälte bereitet worden. Nach dem Stehen über Nacht wurde der glänzend weisse, krystallinische Niederschlag abfiltrirt, dann mit einer kalten, einprocentigen Lösung von Diammoniumphosphat und schliesslich mit Alkohol von wachsender Concentration ausgewaschen. Der Niederschlag wurde durch Absaugen mittelst der Luftpumpe möglichst entwässert, zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Wassertrockenschrank getrocknet.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **28**, 233–241 (1901).
[2]) Diese Zeitschrift **39**, 273 u. 784.
[3]) Gmelin-Kraut's Handbuch, 6. Aufl., **3**, 74.

Titrirung von Ammonium-Magnesiumphosphat angewandten Methode verfährt.

Das Verfahren besteht darin, dass man den Niederschlag des betreffenden Doppelphosphates in einer gewissen Menge Normalsäure löst und den Ueberschuss derselben mit Normalalkali unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurücktitrirt. Das Ende der Titration ist erreicht, sobald das gesammte Metall in Sulfat oder Chlorid und die Phosphorsäure in Monophosphat übergegangen ist:

$$M''(NH_4)PO_4 + H_2SO_4 = M''SO_4 + (NH_4)H_2PO_4.$$

Es ist rathsam, zur Titration nur kleine Substanzmengen zu verwenden, da sonst starke Normallösungen angewandt werden müssten, was grössere Versuchsfehler bedingen würde.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden die verschiedenen Doppelphosphate in solcher Form erzeugt, wie sie bei wirklichen analytischen Arbeiten thatsächlich vorkommen. Bestimmte Gewichtsmengen dieser Niederschläge wurden in überschüssiger $^n/_{10}$-Schwefelsäure gelöst, und es wurde der Ueberschuss an letzterer durch Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge bestimmt.

Die Schwefelsäure wurde genau auf reines Natriumcarbonat eingestellt und auch mit Chlorbaryum gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Es erwies sich als zweckmässig, zum Lösen der Niederschläge einen beträchtlichen Ueberschuss an Säure zu verwenden, da bei Zusatz von nur etwas mehr als der theoretischen Menge Säure sich leicht ein feinkrystallinischer Niederschlag bildet. Derselbe hat vielleicht die Zusammensetzung $M''HPO_4$; der Verlauf der hierbei stattfindenden Reaction soll später genauer studirt werden.

Gute Resultate erhält man leicht, wenn man mit verdünnten Lösungen und bei einer Temperatur arbeitet, welche nur wenig über Zimmertemperatur liegt.

Cadmium.

Bei der Bestimmung des Cadmiums durch Fällung als Ammonium-Cadmiumphosphat müssen besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Austin[1]) hat den Gegenstand näher untersucht und ist dabei zu der Schlussfolgerung gelangt, dass man einen Niederschlag von richtiger Zusammensetzung nur bei Gegenwart von etwa 10 % Chlorammonium

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **22**, 20 (1899).

in der Lösung erhält, während andererseits grössere Mengen von Ammoniumsalzen auf den Niederschlag lösend wirken. Die Fällung wurde mit der heissen Lösung vorgenommen, und der Niederschlag wurde erst nach längerem Stehen abfiltrirt.

Die Versuche von Miller und Page[1]) befinden sich nicht in Uebereinstimmung mit diesen Resultaten. Diese Autoren finden, dass man bei Befolgung der Vorschrift Austin's unfehlbar zu niedrige Resultate erhält, und nach vielen Versuchen sind sie zu der Art der Fällung übergegangen, welche von mir[2]) bei Zink, Mangan und Kobalt angewandt worden ist. Als besonders wichtig betonen sie, dass die Fällung nicht in heisser Lösung geschehen darf, da das Cadmium-Ammoniumphosphat hierbei thatsächlich unter Abgabe von Ammoniak zersetzt wird.

Meine eigenen Versuche bestätigen diese Angabe durchaus, und es ergab sich, dass Proben von heiss gefälltem Cadmium-Ammoniumphosphat etwa 4 °/₀ ihres Ammoniakgehaltes verloren hatten; ohne Zweifel wird sich diese Zahl noch erhöhen, wenn das Erwärmen der auszufällenden Lösung längere Zeit fortgesetzt wird.

Es hat sich ergeben, dass kalt gefälltes und bei Wasserbadtemperatur getrocknetes Cadmium-Ammoniumphosphat genau 1 Aequivalent Constitutionswasser enthält, wie auch Miller und Page angeben, dass es also nicht nach der von Drewsen[3]) aufgestellten Formel

$$4\,[Cd(NH_4)PO_4],\ 5\,H_2O$$

zusammengesetzt ist.

Das bei den folgenden Versuchen benutzte Cadmium-Ammoniumphosphat war durch Fällung einer einprocentigen reinen Cadmiumnitratlösung mit der wässerigen Lösung des zehnfachen Gewichtes Phosphorsalz in der Kälte bereitet worden. Nach dem Stehen über Nacht wurde der glänzend weisse, krystallinische Niederschlag abfiltrirt, dann mit einer kalten, einprocentigen Lösung von Diammoniumphosphat und schliesslich mit Alkohol von wachsender Concentration ausgewaschen. Der Niederschlag wurde durch Absaugen mittelst der Luftpumpe möglichst entwässert, zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Wassertrockenschrank getrocknet.

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **28**, 233-241 (1901).

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 273 u. 784.

[3]) Gmelin-Kraut's Handbuch, 6. Aufl., **3**, 74.

Abgewogene Mengen des so erhaltenen Doppelphosphates wurden in abgemessenen Mengen $^n/_{10}$-Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in der oben beschriebenen Weise titrirt. Die in Tabelle I enthaltenen Versuchszahlen beweisen die Genauigkeit der Methode, welche durch wechselnde Verdünnung der Lösung und geringe Temperaturschwankungen nur unwesentlich beeinflusst wird.

Tabelle I.

	$CdNH_4PO_4.H_2O$ angewandt *g*	$^n/_{10}$-Schwefelsäure angewandt *cc*	Cadmium gefunden *g*	Fehler *g*	Volumen der Lösung *cc*
1.	0,1000	25	0,0460	— 0,0001	25
2.	0,1000	25	0,0460	— 0,0001	25
3.	0,1000	25	0,0458	— 0.0003	50
4.	0.1000	25	0,0459	— 0,0002	75
5.	0,1000	25	0,0459	— 0,0002	100
6.	0,2000	50	0,0920	— 0.0002	75
7.	0,2000	50	0,0919	— 0.0003	150
8.	0,2000	50	0,0915	— 0,0007	250

Kobalt.

Die Bedingungen für die quantitative Abscheidung dieses Metalles als Kobalt-Ammoniumphosphat sind bereits früher beschrieben worden.[1])

Man könnte glauben, dass der Farbenumschlag des Methylorange durch die Farbe der Kobaltlösung undeutlich würde; es hat sich aber gezeigt, dass der Endpunkt der Titration ohne Schwierigkeit erkannt werden kann, wenn nur die Lösung genügend verdünnt wird.

Wenn der Niederschlag des Doppelphosphates so gelöst wird, dass auf jedes Decigramm desselben wenigstens 100 *cc* Lösung kommen, so kann man den Endpunkt der Titration deutlich daran erkennen, dass ein weiterer Zusatz von Alkali keine hellere Nüance der durch Methylorange bedingten Farbe der Lösung hervorbringt.

Die in Tabelle II enthaltenen Zahlen sind die Ergebnisse von Versuchen mit Kobalt-Ammoniumphosphat, welches so gewonnen wurde, wie es bei einer wirklichen Analyse der Fall ist; aus derselben ergibt sich, dass die Methode genau ist.

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 789.

Tabelle II.

	$CoNH_4PO_4.H_2O$ angewandt g	n/10-Schwefelsäure angewandt cc	Kobalt gefunden g	Fehler g	Volumen der Lösung cc
1.	0,1000	25	0,0312	+ 0,0002	150
2.	0,1000	25	0,0310	—	100
3.	0,1000	25	0,0309	— 0,0001	100
4.	0,1000	25	0,0308	— 0,0002	150
5.	0,2000	50	0,0622	+ 0,0002	250

Mangan.

Die Versuche mit Mangan wurden genau in der für Kobalt angegebenen Art ausgeführt. Das Doppelphosphat war für dieselben auf ähnliche Weise dargestellt worden, wie es früher[1]) beschrieben worden ist. Die Resultate sind genau.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass, wenn man die Titration bei einer über 25° C. liegenden Temperatur ausführt, der Endpunkt nicht so scharf eintritt wie bei Anwendung kälterer Lösungen, sowie dass scheinbar etwas weniger Alkali zur Neutralisation verbraucht wird.

Tabelle III.

	$MnNH_4PO_4.H_2O$ angewandt g	n/10-Schwefelsäure angewandt cc	Mangan gefunden g	Fehler g	Volumen der Lösung cc
1.	0,1000	25	0,0296	+ 0,0001	25
2.	0,1000	25	0,0298	+ 0,0003	75
3.	0,1000	25	0,0295	—	150
4.	0,1000	25	0,0295	—	75
5.	1,0000	15[2])	0,2932	— 0,0024	50
6.	1,0000	15[2])	0,2938	— 0,0018	100

Zink.

Die Bedingungen, unter welchen die quantitative Bestimmung von Zink als Zink-Ammoniumphosphat geschieht, sind bereits früher[3]) beschrieben worden.

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 784—788.

[2]) Bei den Versuchen 5 und 6 wurde Normalsäure genommen.

[3]) Diese Zeitschrift **39**, 273—284.

Abgewogene Mengen des so erhaltenen Doppelphosphates wurden in abgemessenen Mengen $^n/_{10}$-Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in der oben beschriebenen Weise titrirt. Die in Tabelle I enthaltenen Versuchszahlen beweisen die Genauigkeit der Methode, welche durch wechselnde Verdünnung der Lösung und geringe Temperaturschwankungen nur unwesentlich beeinflusst wird.

Tabelle I.

	$CdNH_4PO_4 . H_2O$ angewandt *g*	$^n/_{10}$-Schwefelsäure angewandt *cc*	Cadmium gefunden *g*	Fehler *g*	Volumen der Lösung *cc*
1.	0,1000	25	0,0460	— 0,0001	25
2.	0,1000	25	0,0460	— 0,0001	25
3.	0,1000	25	0,0458	— 0,0003	50
4.	0,1000	25	0,0459	— 0,0002	75
5.	0,1000	25	0,0459	— 0,0002	100
6.	0,2000	50	0,0920	— 0,0002	75
7.	0,2000	50	0,0919	— 0,0003	150
8.	0,2000	50	0,0915	— 0,0007	250

Kobalt.

Die Bedingungen für die quantitative Abscheidung dieses Metalles als Kobalt-Ammoniumphosphat sind bereits früher beschrieben worden.[1]

Man könnte glauben, dass der Farbenumschlag des Methylorange durch die Farbe der Kobaltlösung undeutlich würde; es hat sich aber gezeigt, dass der Endpunkt der Titration ohne Schwierigkeit erkannt werden kann, wenn nur die Lösung genügend verdünnt wird.

Wenn der Niederschlag des Doppelphosphates so gelöst wird, dass auf jedes Decigramm desselben wenigstens 100 *cc* Lösung kommen, so kann man den Endpunkt der Titration deutlich daran erkennen, dass ein weiterer Zusatz von Alkali keine hellere Nüance der durch Methylorange bedingten Farbe der Lösung hervorbringt.

Die in Tabelle II enthaltenen Zahlen sind die Ergebnisse von Versuchen mit Kobalt-Ammoniumphosphat, welches so gewonnen wurde, wie es bei einer wirklichen Analyse der Fall ist; aus derselben ergibt sich, dass die Methode genau ist.

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 789.

Tabelle II.

	$CoNH_4PO_4 . H_2O$ angewandt *g*	$^n/_{10}$-Schwefelsäure angewandt *cc*	Kobalt gefunden *g*	Fehler *g*	Volumen der Lösung *cc*
1.	0,1000	25	0,0312	+ 0,0002	150
2.	0,1000	25	0,0310	—	100
3.	0,1000	25	0,0309	— 0,0001	100
4.	0,1000	25	0,0308	— 0,0002	150
5.	0,2000	50	0,0622	+ 0,0002	250

Mangan.

Die Versuche mit Mangan wurden genau in der für Kobalt angegebenen Art ausgeführt. Das Doppelphosphat war für dieselben auf ähnliche Weise dargestellt worden, wie es früher[1]) beschrieben worden ist. Die Resultate sind genau.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass, wenn man die Titration bei einer über 25° C. liegenden Temperatur ausführt, der Endpunkt nicht so scharf eintritt wie bei Anwendung kälterer Lösungen, sowie dass scheinbar etwas weniger Alkali zur Neutralisation verbraucht wird.

Tabelle III.

	$MnNH_4PO_4 . H_2O$ angewandt *g*	$^n/_{10}$-Schwefelsäure angewandt *cc*	Mangan gefunden *g*	Fehler *g*	Volumen der Lösung *cc*
1.	0,1000	25	0,0296	+ 0,0001	25
2.	0,1000	25	0,0298	+ 0,0003	75
3.	0,1000	25	0,0295	—	150
4.	0,1000	25	0,0295	—	75
5.	1,0000	15[2])	0,2932	— 0,0024	50
6.	1,0000	15[2])	0,2938	— 0,0018	100

Zink.

Die Bedingungen, unter welchen die quantitative Bestimmung von Zink als Zink-Ammoniumphosphat geschieht, sind bereits früher[3]) beschrieben worden.

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 784—788.

[2]) Bei den Versuchen 5 und 6 wurde Normalsäure genommen.

[3]) Diese Zeitschrift **39**, 273—284.

Die Versuche mit Zink wurden ähnlich ausgeführt, wie dies bei den anderen drei Metallen geschehen ist. Während ich mit denselben beschäftigt war, hat auch P. H. Walker[1]) sich mit der titrimetrischen Bestimmung des Zink-Ammoniumphosphates befasst, und meine Resultate stehen mit den seinigen in Uebereinstimmung. Aus den in Tabelle IV enthaltenen Zahlen ergibt sich, dass die Resultate befriedigend sind. und dass ein verschiedener Grad der Verdünnung ohne Einfluss ist. Höhere Temperatur hat dieselbe Wirkung, wie bei Mangan angegeben wurde; es ergibt sich daraus, dass die Temperatur der zu titrirenden Lösung 25⁰ C. nicht übersteigen darf.

Tabelle IV.

	$ZnNH_4PO_4.H_2O$ angewandt g	n/10-Schwefelsäure angewandt cc	Zink gefunden g	Fehler g	Volumen der Lösung cc
1.	0,1000	25	0,0366	—	150
2.	0,1000	25	0.0367	+ 0.0001	75
3.	0,1000	25	0,0363	— 0,0003	25
4.	0.1000	25	0,0363	— 0,0003	25
5.	0,2000	50	0.0728	— 0,0004	60
6.	0,2000	50	0,0726	— 0.0006	60
7.	0,2000	50	0.0735	+ 0,0003	60

Die Cholinprobe zur Beurtheilung des Cognacs.

Von

Heinrich Struve.

Die Beurtheilung von Cognac auf Grund chemischer Analyse ist schon oft der Gegenstand umständlicher Erörterungen gewesen. Trotzdem hat sich immer herausgestellt, dass man auf Grund der chemischen Analyse ausser Stande ist, mit grösster Bestimmtheit anzugeben, ob ein Cognac als ein echtes Weindestillat anzuerkennen sei oder nicht.

Mit dieser Frage habe auch ich mich schon im Verlauf meiner vieljährigen Thätigkeit als chemischer Experte vielfältig beschäftigt. Eine grosse Reihe verschiedener Untersuchungen ist von mir ausgeführt

[1]) The Journal of the American chemical Society **22**, 468.

worden, doch immerhin gelang es mir nicht, die Arbeit so abzuschliessen, dass ich sie reif für die Oeffentlichkeit fand. Auch jetzt würde ich noch schweigen, wenn mich der Herausgeber des russischen Journals »Bunodelie« am Schluss des vorigen Jahres nicht aufgefordert hätte, eine vorläufige Mittheilung über meine Untersuchungen zu machen. Diese Aufforderung konnte ich nicht von mir weisen, und in Folge davon erschien im ersten Hefte des Jahrgangs 1901 des genannten Journals eine briefliche Mittheilung von mir »Zur Frage über die Sorten von Cognac«. In jenem Briefe sprach ich mich in folgender Weise aus.

Jeder Cognac ist ein Kunst-Product, zu welchem der Wein das nöthige Material liefert. Aus dem Wein wird durch eine einfache Destillation ein Weinspiritus erhalten, dessen Eigenschaften, Bouquet und Aroma vom Wein bedingt wird, oder, richtiger gesagt, von den Eigenschaften der Weintraube abhängt, aus welcher der Wein gewonnen war.

Ein Weinspiritus ist aber noch kein Cognac, sondern eine aus seiner Ruhe und Einheit gebrachte weingeisthaltige Flüssigkeit. Um ein solches Destillat seine gleichsam einheitlichen charakteristischen Eigenschaften wieder gewinnen zu lassen, muss es der vollständigen Ruhe übergeben werden. Hierzu könnte man Glasgefässe anwenden; gewiss, es würde sich etwas Einheitliches herausbilden, das aber nicht mit dem Namen Cognac bezeichnet werden könnte. Um diesen Namen zu verdienen, ist noch das Eingreifen verschiedener Agentien auf den rohen Weinspiritus von aussen her erforderlich. Zu diesem Zweck lässt man den Weinspiritus in Fässern aus Eichenholz längere Zeit lagern und zwar in besonderen reinen Kellern bei möglichst gleichmässiger Beleuchtung und Temperatur. Bei diesem Lagern verläuft nach und nach ein chemischer Process, der nicht allein im Weinspiritus die Ruhe herstellt, sondern zugleich noch Veränderungen hervorruft und durchführt, die schliesslich den Weinspiritus zu der Reife und Ruhe bringen, um als Cognac, als Handelswaare, auf Flaschen abgefüllt zu werden. Im Verlauf dieses Lagerprocesses ist von Menschenhand nur nach 3 Seiten hin zu sorgen. Zuerst gehört dahin das sogenannte Auffüllen, da durch die Fassdauben Wasser und Spiritus entweichen. Dieser Verlust muss von Zeit zu Zeit durch Nachfüllung von frischem Weinspiritus ersetzt werden, von welchem immer das erforderliche Quantum vorhanden sein muss. Die 2 anderen Sorgen bestehen darin, dass die Oberflächen der Fässer möglichst rein gehalten werden, zumal

von Spinngeweben, und dass im Keller immer frische, reine Luft ist. Derartige Reifungsprocesse gehen anfangs rasch vor sich, werden nach und nach langsamer und finden streng genommen erst dann ihren Abschluss, wenn der Cognac getrunken wird. Daraufhin die Schlussfolgerung — je älter ein Cognac, desto besser, preiswürdiger; sein Werth kann nur von einem Kenner erkannt und gewürdigt werden. Ein für das Auge sichtbares Zeichen für die Reife eines Cognacs, um als Handelswaare gelten zu können, gibt es nicht. Das bestimmt der Specialist.

Einen derartig gewonnenen Cognac bezeichne ich mit dem Namen eines natürlichen Cognacs. Und ein solcher war derjenige aus guten alten Zeiten, den unsere Vorfahren tranken. Die Verhältnisse änderten sich. Die Bevölkerung nahm zu, die Communicationswege wurden erleichtert und dadurch der Handel und der Austausch der Landesproducte ein leichterer. Als Folge davon vergrösserte sich auch die Nachfrage nach Cognac nach und nach, so dass die Cognacfabrikation nur schwer allen Anforderungen gerecht werden konnte. Die Production musste gesteigert werden. Mittel fanden sich dazu, doch auch der Geschmack des grösseren Publikums musste berücksichtigt werden. Dieses erreichte man, indem man einen Cognac mit süssem Geschmack und von dunklerer Farbe in den Handel brachte. Einen derartigen Cognac bereitete man dadurch, dass man dem rohen Weinspiritus vor dem Lagern ein bestimmtes Quantum Zucker zusetzte und durch Beimischung von Zuckerfarbe die gewünschte Färbung gab. Diese gewiss unschädlichen Handgriffe machen es möglich, dass man zur Cognacfabrikation einen Weinspiritus aus geringeren Sorten von Wein verwenden kann, indem durch diese Zusätze und das spätere Lagern die Fehler des Spiritus mehr oder weniger maskirt, verdeckt werden. Einen derartig gewonnenen Cognac bezeichne ich mit dem Namen eines versüssten Cognacs. Da die Herstellungskosten desselben bedeutend geringer sind, so kann man ihn in grösseren Quantitäten und zu billigeren Preisen auf den Markt bringen.

Da von jeher der Handel mit Cognac ein überaus gewinnreicher war, so konnte es nicht ausbleiben, zumal bei der Steigerung der Nachfrage danach und bei der Ausbreitung der Phylloxera, dass zahlreiche Cognacfabriken entstanden, in welchen mit Zugrundelegung der Resultate chemischer Analysen von Proben natürlicher Cognace auf künstlichem Wege durch Zusammenmischen der erforderlichen Ingredientien Cognacsorten fabricirt und in den Handel gebracht werden. Derartige Cognacsorten

fasse ich zusammen unter dem Namen Façon-Cognac. Dieselben werden, wie gesagt, in grossen Quantitäten nach bestimmten Recepten, die zum Theil in die Litteratur aufgenommen sind, dargestellt und treten als gewaltige Concurrenten den ersten beiden Cognacsorten gegenüber auf.

Diese drei soeben bezeichneten Cognacsorten kennen zu lernen und von einander unterscheiden zu können, und zwar in jedem gegebenen Fall, ist nun die Aufgabe der Expertise. Diese kann zweierlei Art sein:

1. Expertise durch die Sinne,
2. Chemische Analyse.

Die erste Art der Beurtheilung eines Cognacs durch wirklich sachverständige Fachleute ist im Handel und Wandel von grösster Bedeutung, verliert aber ihren Werth, so wie es gilt, vor dem Gericht aufzutreten, da sie sich einer jeden Controle entzieht.

Die chemische Analyse dagegen führt durch Zahlen und Reactionserscheinungen zu Schlussfolgerungen, die zu jeder Zeit einer Controle unterworfen werden können und desswegen vor dem Gericht gleichsam als Zeugen dastehen. Derartige Analysen beanspruchen Zeit und Geduld, und zur Ausführung derselben sind, basirt auf vieljährige Erfahrungen und analytische Resultate, Vorschriften ausgearbeitet worden, nach welchen die verschiedenen Bestandtheile eines Cognacs sowohl qualitativ wie quantitativ mit grösster Sicherheit angegeben werden können. Schon seit Jahren sind derartige Vorschriften zur Beurtheilung eines Cognacs oder allgemeiner gesagt eines jeden alkoholhaltigen Genussmittels mit grösster Sorgfalt ausgearbeitet und trotzdem können dieselben nicht als abgeschlossen angesehen werden. Dieselben sind Veränderungen und Zusätzen unterworfen in demselben Verhältniss, als durch wissenschaftliche Arbeiten immer mehr neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung aufgestellt werden können.

Diese Thatsache ist die Veranlassung zu meiner Mittheilung, indem es mir durch richtige Anwendung der sogenannten Florence'schen Reaction gelang, nicht allein in Weinen, sondern auch in verschiedenen Sorten von Cognac das Vorkommen einer organischen Verbindung nachzuweisen, die in einem reinen Weinspiritus nicht vorhanden ist.

Diese Verbindung ist in der Wissenschaft unter dem Namen Cholin bekannt. Schlagen wir aber in den Werken über Wein, Cognac und andere durch den Gährungsprocess dargestellte alkoholhaltige Getränke

von Spinngeweben, und dass im Keller immer frische, reine Luft ist. Derartige Reifungsprocesse gehen anfangs rasch vor sich, werden nach und nach langsamer und finden streng genommen erst dann ihren Abschluss, wenn der Cognac getrunken wird. Daraufhin die Schlussfolgerung — je älter ein Cognac, desto besser, preiswürdiger; sein Werth kann nur von einem Kenner erkannt und gewürdigt werden. Ein für das Auge sichtbares Zeichen für die Reife eines Cognacs, um als Handelswaare gelten zu können, gibt es nicht. Das bestimmt der Specialist.

Einen derartig gewonnenen Cognac bezeichne ich mit dem Namen eines natürlichen Cognacs. Und ein solcher war derjenige aus guten alten Zeiten, den unsere Vorfahren tranken. Die Verhältnisse änderten sich. Die Bevölkerung nahm zu, die Communicationswege wurden erleichtert und dadurch der Handel und der Austausch der Landesproducte ein leichterer. Als Folge davon vergrösserte sich auch die Nachfrage nach Cognac nach und nach, so dass die Cognacfabrikation nur schwer allen Anforderungen gerecht werden konnte. Die Production musste gesteigert werden. Mittel fanden sich dazu, doch auch der Geschmack des grösseren Publikums musste berücksichtigt werden. Dieses erreichte man, indem man einen Cognac mit süssem Geschmack und von dunklerer Farbe in den Handel brachte. Einen derartigen Cognac bereitete man dadurch, dass man dem rohen Weinspiritus vor dem Lagern ein bestimmtes Quantum Zucker zusetzte und durch Beimischung von Zuckerfarbe die gewünschte Färbung gab. Diese gewiss unschädlichen Handgriffe machen es möglich, dass man zur Cognacfabrikation einen Weinspiritus aus geringeren Sorten von Wein verwenden kann, indem durch diese Zusätze und das spätere Lagern die Fehler des Spiritus mehr oder weniger maskirt, verdeckt werden. Einen derartig gewonnenen Cognac bezeichne ich mit dem Namen eines versüssten Cognacs. Da die Herstellungskosten desselben bedeutend geringer sind, so kann man ihn in grösseren Quantitäten und zu billigeren Preisen auf den Markt bringen.

Da von jeher der Handel mit Cognac ein überaus gewinnreicher war, so konnte es nicht ausbleiben, zumal bei der Steigerung der Nachfrage danach und bei der Ausbreitung der Phylloxera, dass zahlreiche Cognacfabriken entstanden, in welchen mit Zugrundelegung der Resultate chemischer Analysen von Proben natürlicher Cognace auf künstlichem Wege durch Zusammenmischen der erforderlichen Ingredientien Cognacsorten fabricirt und in den Handel gebracht werden. Derartige Cognacsorten

fasse ich zusammen unter dem Namen Façon-Cognac. Dieselben werden, wie gesagt, in grossen Quantitäten nach bestimmten Recepten, die zum Theil in die Litteratur aufgenommen sind, dargestellt und treten als gewaltige Concurrenten den ersten beiden Cognacsorten gegenüber auf.

Diese drei soeben bezeichneten Cognacsorten kennen zu lernen und von einander unterscheiden zu können, und zwar in jedem gegebenen Fall, ist nun die Aufgabe der Expertise. Diese kann zweierlei Art sein:

1. Expertise durch die Sinne,
2. Chemische Analyse.

Die erste Art der Beurtheilung eines Cognacs durch wirklich sachverständige Fachleute ist im Handel und Wandel von grösster Bedeutung, verliert aber ihren Werth, so wie es gilt, vor dem Gericht aufzutreten, da sie sich einer jeden Controle entzieht.

Die chemische Analyse dagegen führt durch Zahlen und Reactionserscheinungen zu Schlussfolgerungen, die zu jeder Zeit einer Controle unterworfen werden können und desswegen vor dem Gericht gleichsam als Zeugen dastehen. Derartige Analysen beanspruchen Zeit und Geduld, und zur Ausführung derselben sind, basirt auf vieljährige Erfahrungen und analytische Resultate, Vorschriften ausgearbeitet worden, nach welchen die verschiedenen Bestandtheile eines Cognacs sowohl qualitativ wie quantitativ mit grösster Sicherheit angegeben werden können. Schon seit Jahren sind derartige Vorschriften zur Beurtheilung eines Cognacs oder allgemeiner gesagt eines jeden alkoholhaltigen Genussmittels mit grösster Sorgfalt ausgearbeitet und trotzdem können dieselben nicht als abgeschlossen angesehen werden. Dieselben sind Veränderungen und Zusätzen unterworfen in demselben Verhältniss, als durch wissenschaftliche Arbeiten immer mehr neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung aufgestellt werden können.

Diese Thatsache ist die Veranlassung zu meiner Mittheilung, indem es mir durch richtige Anwendung der sogenannten Florence'schen Reaction gelang, nicht allein in Weinen, sondern auch in verschiedenen Sorten von Cognac das Vorkommen einer organischen Verbindung nachzuweisen, die in einem reinen Weinspiritus nicht vorhanden ist.

Diese Verbindung ist in der Wissenschaft unter dem Namen Cholin bekannt. Schlagen wir aber in den Werken über Wein, Cognac und andere durch den Gährungsprocess dargestellte alkoholhaltige Getränke

nach, so finden wir unter der Zahl der Bestandtheile das Cholin nie aufgeführt.

Ueber das Vorkommen von Cholin in der Weintraube wie im Wein machte ich im Januar 1900 in einer Notiz[1]: »Zur Bedeutung der Florence'schen Reaction« eine kurze Mittheilung. Die dort erwähnten Versuche habe ich fortgesetzt und aus den gewonnenen Resultaten und Erfahrungen bin ich zu folgendem Schluss berechtigt: Wenn man in einem Cognac die Gegenwart von Cholin nachweisen kann, so gehört ein solcher Cognac weder zur ersten noch zur zweiten Classe, sondern ist unbedingt ein Façon-Cognac.

Der Nachweis von Cholin in einem Cognac ist einfach und leicht mit grösster Sicherheit auszuführen. Ein bestimmtes Volum (50 *cc*) Cognac wird, nachdem der Alkohol abdestillirt worden ist, in einer Porzellanschale unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einige Augenblicke digerirt, darauf unter Zusatz eines Ueberschusses von zerfallenem Aetzkalk oder Bleioxyd zur Trockne verdampft. Den trocknen Rückstand extrahirt man mit Alkohol (97 %), den meist farblosen Auszug verdunstet man, wobei in der Regel ein sehr unbedeutender, gelblich gefärbter Rückstand bleibt. Diesen Rückstand löst man in einigen Tropfen Wasser auf und von dieser Lösung verdampft man eine kleine Probe auf einem Objectglase bei 100° zur Trockne. Man erhält einen weissen, unbedeutenden und meistens unkrystallinischen Rückstand. Bei Anwendung von Bleioxyd beobachtet man in diesem Rückstande weisse Krystalle von Chlorblei. Zum Rückstande auf dem Objectglase gibt man einen Tropfen der Jodlösung nach Florence, legt ein Deckgläschen auf und schreitet zur Durchmusterung des Präparats unter dem Mikroskope. Sollte im Cognac Cholin enthalten sein, so zeigen sich nach wenigen Augenblicken im Präparat die so charakteristischen, nadelförmigen Jodcholin-Krystalle. Diese Krystalle, die erst an Grösse und Stärke zunehmen, verschwinden nach einiger Zeit, und wenn das Präparat vollständig ausgetrocknet ist, lassen sich die Krystalle durch Zusatz des Reagens wieder hervorrufen. Diese Erscheinung kann man, so oft man will, wiederholen, selbst nach jahrelangem Liegen, und deswegen ist diese Thatsache von Wichtigkeit, indem sie, wenn nöthig, vor Gericht vorgelegt und demonstrirt werden kann.

---

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 1.

Wie gesagt, so wie man in einem Cognac das Vorhandensein von Cholin nachweisen könnte, so ist die Stellung desselben bestimmt. Diese bestimmte Thatsache ist für das praktische Leben, für den Handel, für das Gesundheitsamt von Bedeutung, allein auch nur so lange als bis der Cognacfabrikant diese neue Reaction in nöthige Berücksichtigung gezogen hat. Er wird nämlich, nach genommener Einsicht dieser Mittheilung augenblicklich alle die verschiedenen Ingredienzien, die er zur Zeit zur Fabrikation von Cognac verwendet, auf das Vorkommen von Cholin prüfen. Und sollte sich in den verschiedenen Essenzen und Fruchtsäften, die er zur Fabrikation von Cognac nöthig hat, Cholin nachweisen lassen, so wird er die Technik zu Rathe ziehen und nicht eher ruhen, als bis er durch Abänderung in der Fabrikation dahin gelangt sein wird, dass in seinen Cognacsorten Cholin nicht mehr nachzuweisen sein wird. Dass dieses gelingen wird, davon können wir fest überzeugt sein. Bis aber dieser Zeitpunkt erreicht sein wird, hat diese Reaction immerhin einigen Werth.

Auf einzelne Fälle, bei welchen der Nachweis von Cholin in Cognacsorten ein positiver war, gehe ich hier augenblicklich nicht ein, da es mir nur darauf ankam, durch den Nachweis eines Cholingehalts die Stellung eines Cognacs in bestimmter Weise zu bezeichnen.

In gesundheitlicher Hinsicht ist das Vorkommen von Cholin in einem Cognac von keiner nachtheiligen Bedeutung. Im Gegentheil, ich möchte behaupten, dass jeder Cholingehalt im Cognac von günstigem Einfluss auf den Organismus sein muss. Diese Behauptung gründet sich auf die Thatsache, dass dem Vorkommen von Cholin sowohl im pflanzlichen wie im thierischen Organismus eine grosse Bedeutung zugeschrieben werden muss, die bisher noch nicht hinreichend erkannt und gewürdigt worden ist. In jeder kleinsten Zelle lässt sich die Gegenwart von Cholin nachweisen und zwar als Lecethin oder auch in einem freieren Zustande.

Hiermit schliesse ich diese Mittheilung und hoffe, recht bald eine Fortsetzung folgen lassen zu können.

Tiflis, im Januar 1902.

Bestimmung des Albuminoid- und Proteïd-Ammoniaks [1].

Von

L. W. Winkler.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Prof. C. v Than, Budapest.)

Die die natürlichen Wasser verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Substanzen sind verschiedenen Ursprunges; so können durch den menschlichen Harn, respective durch den Harn der pflanzen- und fleischfressenden Thiere, Harnstoff, Hippursäure und Harnsäure, ferner durch Excremente und durch die Fäulniss der Eiweissstoffe pflanzlichen und thierischen Ursprunges Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Indol, Scatol et cetera hineingelangen. Um uns über die Menge der verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu orientiren, kann man die sogenante Albuminoidammoniak-Bestimmung vornehmen [2], das heisst, man destillirt eine gemessene Wasserprobe mit stark alkalischer Kaliumpermanganatlösung und bestimmt hierauf den Ammoniakgehalt des Destillates. So wichtig es auch ist, vom Standpunkte der hygienischen Beurtheilung des Trinkwassers sich über die Verunreinigung desselben mit stickstoffhaltigen Substanzen Gewissheit zu verschaffen, so wird dieses Verfahren von den Chemikern, seiner Umständlichkeit halber, weniger angewendet. Ueber die Mengen der verunreinigenden, in Lösung und Schwebe befindlichen, stickstoffhaltigen organischen Substanzen, kann man sich auf einfachere Weise und gleichzeitig mit mehr Sicherheit einen Anhaltspunkt verschaffen, indem man dieselben in saurer Lösung mit Kaliumpersulfat oxydirt und darauf die Menge des abgespalteten Ammoniaks, mit Umgehung der Destillation, in der Flüssigkeit selbst durch Farbenvergleich bestimmt; dieses Verfahren möchte ich die Bestimmung des Proteïdammoniaks benennen.

Die Versuche wurden damit begonnen, dass bestimmt wurde, wieviel Ammoniak aus dem Coffeïn abgespalten wird, wenn dasselbe in

---

[1]) Vorgelegt der ungar. Academie der Wissenschaften am 17. Februar 1902.

[2]) J. Alfred Wanklyn and Ern. Th. Chapman, Water-Analysis, London; Tiemann-Gärtner, Untersuchung der Wasser, IV. Aufl., S. 263; R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. II, S. 172.

einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Kaliumpersulfat oxydirt wird. Die zu den Versuchen verwendete Lösung enthielt pro Liter 10 *mg* krystallwasserfreies Coffeïn. Von der Lösung wurden Partieen von 100 *cc* abgemessen und dieselben mit 1 *cc* Normalschwefelsäure und 5 *cc* 1 procentiger Kaliumpersulfatlösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde sodann im Dampfbade und zwar 5 bis 60 Minuten lang erhitzt; schliesslich wurde in der abgekühlten Flüssigkeit die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Farbenvergleich nach jenem Verfahren bestimmt, welches ich zur Bestimmung des die natürlichen Wasser verunreinigenden Ammoniaks empfohlen habe.[1]) Die Versuchsresultate sind die folgenden:

Zeitdauer der Erhitzung	Gefundenes Proteïdammoniak, bezogen auf 1000 *cc* Lösung			Proteïd-ammoniak im Mittel
Minuten	*mg*			*mg*
5	0,33	0,31	0,34	0,33
10	1,38	1,34	1,36	1,36
15	1,50	1,54	1,51	1,52
20	1,55	1,59	1,56	1,57
30	1,61	1,60	1,61	1,61
60	1,67	1,70	1,67	1,68

Proteïdammoniakbestimmungen wurden sodann mit Coffeïnlösungen anderer Concentrationen und mit verschiedenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ausgeführt. Die Concentration der Lösungen war eine solche, dass dieselben in 1000 *cc* 10, 5 und 2, respective 1 *mg* Substanz enthielten. Zu den Versuchen wurden je 100 *cc* Lösung verwendet; zum Ansäuern 1 *cc* Normalschwefelsäure und zur Oxydation 5 *cc* 1 procentige Kaliumpersulfatlösung. Nachdem es sich bei den oben erwähnten, mit Coffeïn ausgeführten Versuchen ergab, dass die Menge des Proteïdammoniaks beim Erhitzen über 15 Minuten hinaus nur wenig zunimmt, so wurde bei allen folgenden Proteïdammoniakbestimmungen ein 15 Minuten langes Erhitzen beibehalten. Die Resultate der Versuche sind die folgenden:

[1]) Chemiker-Zeitung 1899, No. 43 u. 51; 1901, No. 55.

Name der Verbindung	In 1000 *cc* enthaltene Menge der Verbindung *mg*	Gefundenes Proteïdammoniak bezogen auf 1000 *cc* Lösung *mg*			Gefundenes Proteïd-ammoniak im Mittel *mg*
Harnstoff	10	2,68	2,71	2,70	2,70
	5	1.37	1,34	1,35	1,35
	1	0.23	0,25	0,25	0,24
Hippursäure	10	0,75	0,72	0,76	0,74
	5	0,32	0,33	0,32	0,32
	2	0,14	0,15	0,13	0,14
Harnsäure	10	1,06	1,05	1,07	1,06
	5	0,53	0,56	0,54	0,54
	2	0,23	0.22	0,25	0,23
Coffeïn	10	1,50	1,54	1,51	1,52
	5	0.77	0,76	0,77	0,77
	1	0,14	0,16	0,15	0,15
Leucin	10	1,07	0,97	1,01	1,02
	5	0,48	0,51	0,49	0,49
	2	0,19	0,19	0,19	0,19
Tyrosin	10	0,79	0,78	0,79	0,79
	5	0,38	0,40	0,38	0,39
	2	0,15	0,14	0,17	0,15
Asparaginsäure	10	1,16	1,09	1,12	1,12
	5	0,58	0,56	0,57	0,57
	2	0,26	0.21	0,22	0,23
Gelatine (aschefrei)	10	0.91	0,90	0,92	0,91
	5	0,44	0,47	0,44	0,45
	2	0,22	0,22	0,22	0,22
Eiweiss (aschefrei)	10	0,72	0,70	0,71	0.71
	5	0,36	0,34	0,35	0,35
	2	0,14	0,12	0,15	0,14

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Menge des Proteïdammoniaks, auch in verschiedener Verdünnung, bei ein und derselben Verbindung der angewendeten Menge annähernd proportional ist.

Ferner wurden mit den angeführten Verbindungen auch Albuminoidammoniakbestimmungen vorgenommen. Die zu diesen Versuchen verwendeten Lösungen enthielten alle in 1000 *cc* 10 *mg* der zu untersuchenden Verbindungen. Um die Menge des Albuminoidammoniaks zu bestimmen, wurde in den circa 200 *cc* fassenden, mit Glasstöpsel versehenen Fractionir-Kolben des Destillationsapparates, 100 *cc* der zu untersuchenden Lösung und 20 *cc* stark alkalischer Kaliumpermanganatlösung[1]) gethan. In der Vorlage befanden sich — um Ammoniakverlust zu vermeiden — 1 *cc* Normalschwefelsäure. Der Glasstöpsel des Kolbens war — um einen guten Verschluss zu erzielen — durch eine Feder hineingedrückt; als Verbindung zwischen Kolben und Kühlrohr diente ein kurzes Stückchen vorher ausgebrühtes Kautschukröhrchen. Um ein Zurücklaufen der Flüssigkeit zu verhindern, wurde am hervorstehenden Theil des Kühlrohres eine kleine Kugel geblasen und das Ende zu einer Spitze ausgezogen. Vorversuche ergaben, dass die Menge des gebildeten Albuminoidammoniaks verschieden ist, je nachdem verschiedene Mengen überdestillirt wurden; eben darum wurden bei den Endversuchen, um vergleichbare Daten zu erhalten, unter heftigem Kochen immer je 60 *cc* (die Hälfte der Flüssigkeit) überdestillirt. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks wurde auch in diesen Fällen durch Farbenvergleich ausgeführt. Mit Berücksichtigung der in den Reagentien (Kaliumpermanganatlösung, Normalschwefelsäure) enthaltenen, durch eigene Versuche festgestellten Ammoniakspuren, ergaben sich folgende Resultate:

Name der Verbindung	Gefundenes Albuminoid-Ammoniak in 1000 *cc* Lösung *mg*			Gefundenes Albuminoid-Ammoniak im Mittel *mg*
Harnstoff	0,22	0,22	0,22	0,22
Hippursäure	0 31	0,30	0,33	0.31
Harnsäure	0,42	0,46	0,42	0.43
Coffeïn	1,49	1,54	1,47	1,50
Leucin	1,12	1,13	1,12	1,13
Tyrosin	0,77	0,85	0,77	0,80
Asparaginsäure	1,15	1,22	1,17	1.18
Gelatine	0,85	0,79	0,83	0,82
Eiweiss	0,69	0,64	0,69	0,67

[1]) Tiemann-Gärtner, Untersuchung der Wasser, IV. Aufl., S. 381; R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. II, S. 173.

Vergleichen wir nun die bei der Bestimmung des Proteïd- und Albuminoid-Ammoniaks, bezogen auf 10 *mg* Substanz in 1000 *cc* Lösung, erhaltenen Werthe mit jenen, welche sich ergeben, wenn sich der Gesammtstickstoff der Verbindung als Ammoniak abspalten würde:

Name der Verbindung	Proteïd-Ammoniak %	Albuminoid-Ammoniak %	Ammoniak berechnet %
Harnstoff	27,0	2,2	56,67
Hippursäure	7,4	3,1	9,45
Harnsäure	10,6	4,3	40,17
Coffeïn	15,2	15,0	26,29
Leucin	10,2	11,3	12,98
Tyrosin	7,9	8,0	10,30
Asparaginsäure	11,2	11,8	12,81
Gelatine (18,3% N)	9,1	8,2	22,22
Eiweiss (15,7% N)	7,1	6,7	19,06

In keinem dieser Fälle verwandelte sich also der Gesammtstickstoff zu Ammoniak; die Umwandlung ist jedoch bei der Oxydation in sauerer Lösung mit Kaliumpersulfat zumeist eine vollständigere als bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Eben die Verschiedenheit der Werthe wies auf die Nothwendigkeit einer neuen Bezeichnung (Proteïdammoniak) hin.

Albuminoidammoniakbestimmungen wurden schon von Preusse und Tiemann[1]) ausgeführt, und zwar ebenfalls mit Lösungen, welche im Liter 10 *mg* stickstoffhaltiger organischer Substanz enthielten. Im Folgenden vergleichen wir die entsprechenden Werthe mit den jetzt gefundenen:

Aus 1 *mg* Verbindung Albuminoid-Ammoniak		
Name der Verbindung	Nach Preusse und Tiemann *mg*	Nach meinen Versuchen *mg*
Harnstoff	0,60	0,022
Leucin	0,13	0,113
Tyrosin	0,09	0,080
Asparaginsäure	0,12	0,118

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1879, S. 1922.

Aus dem Vergleich ergibt sich, die auf Harnstoff bezüglichen Werthe ausgenommen, dass die jetzt gefundenen Werthe mit jenen Preusse's und Tiemann's im grossen Ganzen übereinstimmen. Bezüglich des Harnstoffs ist der jetzt gefundene Werth nur circa $^1/_{25}$ des durch die genannten Forscher gefundenen Werthes, so dass sich dort ein Rechen- oder Druckfehler eingeschlichen haben dürfte.

Zur Bestimmung des Proteïd-Ammoniaks in natürlichen Wassern sind also auf Grund des Voranstehenden folgende Lösungen nothwendig.

1. Kaliumpersulfatlösung. Von reinem, namentlich von Ammoniumpersulfat freiem Kaliumpersulfat wird 1 *g* in Wasser auf 100 *cc* gelöst. — Das käufliche Kaliumpersulfat ist zumeist mit bedeutenderen Mengen Ammoniumpersulfat verunreinigt und deshalb erst einer Reinigung zu unterziehen. Zu diesem Zwecke werden 15 *g* des Präparates zu Pulver zerrieben und sodann unter Hinzufügung von 1,5 *g* Kaliumhydroxyd in 100 *cc* warmen (50—60°) Wassers gelöst. Die Lösung wird durch einen kleinen Wattebausch geseiht und auf einige Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einem Glastrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Die Kaliumpersulfatlösung ist nicht für längere Zeit haltbar, und ist demnach eine grössere Menge derselben nicht vorräthig zu halten. Die frische Lösung ist neutral und wird von Baryumchlorid nicht getrübt; die veränderte, Kaliumhydrosulfat enthaltende ist von saurer Reaction, und Baryumchlorid erzeugt in ihr einen Niederschlag. So lange Baryumchlorid nur eine Trübung verursacht, ist die Lösung noch verwendbar.

2. Annähernd $^1/_5$ Normalschwefelsäure. 6 *cc* reiner concentrirter Schwefelsäure werden mit Wasser auf 1000 *cc* verdünnt.

Die zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks zu benutzenden Reagentien sind dieselben, wie sie vom Verfasser zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der natürlichen Wasser empfohlen wurden [1], also die folgenden:

1) Ammoniumchloridlösung. Von reinem Ammoniumchlorid werden 0,315 *g* auf 1000 *cc* gelöst; 1 *cc* = 0,1 *mg* H_3N.

---

[1] loc. cit.

2) Nessler'sches Reagens. Dasselbe möge nach folgender Vorschrift bereitet werden, (keinesfalls aus Mercurichlorid):

Mercurijodid	10 *g*
Kaliumjodid	5 *g*
Natriumhydroxyd	20 *g*
Destillirtes Wasser . . .	100 *cc*.

Das Mercurijodid wird in einem kleinen Porzellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült, und das Kaliumjodid zugesetzt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst, und die vollständig erkaltete Lauge mit dem Uebrigen gemengt. Das fertige Reagens wird im Dunkeln aufbewahrt. Zur Verwendung kommt dieses Reagens erst nach einigen Tagen, nachdem sich dasselbe durch Sedimentation vollkommen geklärt und auch die Auskrystallisirung des überschüssigen Mercurijodids sich nahezu vollzogen hat. Das so dargestellte Reagens ist eine blassgelbe, ätzende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,28.

3) Seignettesalzlösung. 50 *g* krystallinischen Seignettesalzes werden in 100 *cc* warmen Wassers gelöst, und die filtrirte Lösung, um sie vor Schimmel zu schützen, mit 5 *cc* Nessler'schem Reagens versetzt. Auch diese Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Da das käufliche Seignettesalz fast immer Spuren von Ammoniak enthält, ist die Flüssigkeit anfänglich gelblich, sie wird jedoch nach 2—3 tägigem Stehen farblos.

Bei Bestimmung des Ammoniaks wird ein aus gleichen Raumtheilen der Lösungen 2 und 3 bestehendes Gemenge benutzt; von den Reagentien wird jedoch nach Augenmaass nur soviel gemischt, als man benöthigt. Dieses Gemenge wollen wir in der Folge gemischtes Reagens benennen. Sollte sich bei der Anwendung dieses gemischten Reagens Mercurijodid ausscheiden (was hauptsächlich bei frischem Nessler'schem Reagens vorkommt), so löst man in 50 *cc* desselben 0,1—0,2 *g* Kaliumjodid. Mehr Kaliumjodid vermindert die Empfindlichkeit.

Die Proteïd-Ammoniakbestimmung selbst wird in folgender Weise vorgenommen:

In eine Kochflasche von circa 200 *cc* werden von dem zu untersuchenden Wasser 100 *cc* gemessen, jedoch die Flasche vorerst mit demselben ausgespült; sodann wird die Wasserprobe mit 5 *cc* $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure und eben so viel Kaliumpersulfatlösung versetzt; sollte die Flüssigkeit nicht sauer reagiren, so werden noch 5 *cc* $^1/_5$ Normal-

Schwefelsäure zugegeben. Die Flasche wird möglichst tief auf ein Wasserbad gesetzt, in welchem sich das Wasser in heftigem Sieden befindet, so dass der Wasserdampf den ganzen unteren Theil der Flasche direct bestreicht. Unter diesen Umständen wird sich die Flüssigkeit in 4—5 Minuten auf 90° und in weiteren 2—3 Minuten auf 95° erwärmt haben; eine weitere Steigerung der Temperatur findet kaum mehr statt. Damit keine merkbare Verdampfung der Flüssigkeit stattfinde, wird die Kochflasche mit einem kleinen Becherglas bedeckt gehalten. Die Kochflasche verbleibt im Dampfbade im Ganzen 15 Minuten, dann wird dieselbe mittelst darauf strömenden Wassers vollständig abgekühlt. Die Flüssigkeit wird sodann in eine Flasche aus geschliffenem Glase von circa 150 *cc* Inhalt oder in einen Glascylinder von circa 4 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Höhe geschüttet und schliesslich tropfenweise unter Umschwenken mit 5 *cc* gemischtem Reagens gemengt. In eine ganz gleiche Flasche, respective einen Glascylinder, werden ebenfalls 100 *cc* des zu untersuchenden Wassers geschüttet und sodann dasselbe zuerst mit 5 (10) *cc* $^1/_5$ Normalschwefelsäure, sodann tropfenweise mit 5 *cc* gemischtem Reagens und auch noch mit 5 *cc* Kaliumpersulfatlösung gemengt. Letztere Flüssigkeit ist weniger, die erstere stärker gelb gefärbt. Um die Menge des Proteïdammoniaks zu erfahren, wird jetzt zur schwächer gefärbten Flüssigkeit so viel Ammoniumchloridlösung (1 *cc* = 0,1 *mg* H_3N) hinzugeträufelt, bis derselbe Farbenton erreicht ist. So viele Cubikcentimeter Ammoniumchloridlösung verbraucht wurden, eben so viel Milligramme beträgt die Menge des Proteïd-Ammoniaks, bezogen auf 1000 *cc* des zu untersuchenden Wassers.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass das Versetzen der Vergleichsflüssigkeit mit Schwefelsäure und Persulfatlösung nicht umgangen werden darf, da sonst das in den Reagentien fast immer, wenn auch nur in Spuren enthaltene Ammoniak bedeutende Fehler verursacht, welche vollständig eliminirt werden, wenn man den angegebenen Arbeitsmodus einhält. Selbstverständlich wird auf diese Weise das im Wasser enthaltene Proteïd-Ammoniak unabhängig von dem im untersuchten Wasser eventuell enthaltenen Ammoniak bestimmt, da doch als Vergleichsflüssigkeit dasselbe Wasser verwendet wurde.

Die Proteïdammoniakbestimmung kann besonders bei der Untersuchung von Trinkwasser angewendet werden.

Für stark trübes Schmutzwasser und gefärbte Wasser ist die Albuminoidammoniakbestimmung geeigneter. Mit filtrirtem Wasser kann

zwar in den meisten Fällen die Proteïdammoniakbestimmung ausgeführt werden, jedoch beziehen sich dann die gefundenen Werthe nur auf die gelösten stickstoffhaltigen Substanzen, da die schwebenden durch das Filtriren entfernt wurden.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurde eine Reihe reiner und verunreinigter Wasser verschiedenen Ursprunges untersucht; die Versuchsresultate, auf 1000 *cc* bezogen, sind die folgenden:

Bezeichnung der Wasserprobe	Proteïd-Ammoniak *mg*			Proteïd-Ammoniak im Mittel *mg*
Leitungs-Wasser	0,05	0,05	0,05	0.05
Donau-Wasser, unfiltrirt	0,52	0,49	0,51	0,51
Donau-Wasser, filtrirt	0,25	0.24	0,25	0.25
Quell-Wasser aus den Karpathen I . . .	0,00	—	—	0,00
Quell-Wasser aus den Karpathen II . . .	0,00	—	—	0,00
Schlechtes Brunnen-Wasser, filtrirt . . .	0,17	0,24	0.17	0.19
Brunnen-Wasser von der Puszta Vám I .	0,11	0,12	0,11	0.11
Brunnen-Wasser von der Puszta Vám II .	0,17	0,15	0,17	0,16
Brunnen-Wasser von der Puszta Vám III .	0.61	0,59	0,61	0.61

Die Versuche erstreckten sich auch auf 2 künstlich verunreinigte Wasser; das eine Schmutzwasser wurde aus 1 *cc* Harn und 10 *l* Leitungswasser, das andere aus ebensoviel Leitungswasser und 1,08 *g* Fäces dargestellt. Bezüglich dieser verunreinigten Wasser wurde sodann nicht nur die Menge des Proteïdammoniaks, sondern auch die des Ammoniaks, der salpetrigen und Salpetersäure und endlich auch die zur Oxydation erforderliche Menge des Kaliumpermanganates bestimmt. Zum Zweck des Studiums wurde ferner untersucht, wie die Wasser sich während des Stehens durch die oxydirende Wirkung der Luft und den Lebensprocess der Kleinwesen verändern. Zu diesem Zwecke wurden die Schmutzwasser in Glasballons von circa 50 *l* geschüttet, und sodann die Ballons an einem Ort mit möglichst gleicher Temperatur (circa 20°) längere Zeit stehen gelassen, und deren Inhalt von Zeit zu Zeit durch heftiges Schwenken gemengt. Um die Verdunstung zu verhindern, wurden auf die Ballons Bechergläser gestülpt. Es muss noch erwähnt werden, dass die dem mit Fäces verunreinigten Wasser entnommenen Proben vor der Untersuchung filtrirt wurden.

Das Leitungswasser enthielt vor der Verunreinigung pro Liter 0,00 *mg* Ammoniak, 0,05 *mg* Proteïdammoniak, 0,00 *mg* salpetrige Säure, 1,6 *mg* Salpetersäure; zur Oxydation waren pro Liter 3,09 *mg* Kaliumpermanganat nöthig. Die Resultate der mit den verunreinigten Wassern vorgenommenen Untersuchungen, welche sich auch auf 1 *l* Wasser beziehen, sind die folgenden:

Mit Harn verunreinigtes Wasser.

	H_3N *mg*	Proteïd-Ammoniak *mg*	N_2O_3 *mg*	N_2O_5 *mg*	Verbraucht $KMnO_4$ *mg*
Anfänglich . . .	0,19	0,75	0,00	1,6	5,08
Nach 1 Woche . .	0,20	0,80	0,00	1,7	4,61
„ 2 Wochen .	0,00	0,77	0,38	2,1	3,91
„ 4 „ .	0,00	0,76	0,00	2,7	3,91
„ 6 „ .	0,00	0,10	0,00	7,4	3,79
„ 8 „ .	0,00	0,09	0,00	10,0	3,06
„ 10 „ .	0,00	0,08	0,00	8,5	2,99
„ 12 „ .	0,00	0,07	0,00	7,2	2,99

Mit Fäces verunreinigtes Wasser.

	H_3N *mg*	Proteïd-Ammoniak *mg*	N_2O_3 *mg*	N_2O_5 *mg*	Verbraucht $KMnO_4$ *mg*
Anfänglich . . .	0,34	0,50	0,00	1,6	18,10
Nach 1 Woche . .	1,07	0.25	0.00	1,9	15,95
„ 2 Wochen .	0,10	0,12	2,05	2,3	12,92
„ 4 „ .	0,04	0,11	0,00	5,9	10,42
„ 6 „ .	0,07	0,15	0,00	7.0	9,73
„ 8 „ .	0,07	0,16	0.00	9.2	9,19
„ 10 „ .	Spuren	0,14	0,00	9,3	8.56
„ 12 „ .	0,00	0,16	0,00	9,4	8,53

Das Resultat der Untersuchungen, mit Rücksicht auf die geringe Zahl der Wasserproben, kann vorläufig im Folgenden zusammengefasst werden:

1. Bei Untersuchung von ganz reinem natürlichen Wasser wird kein Proteïdammoniak gefunden.

2. Die Menge des Proteïdammoniaks kann als Maass der Verunreinigung mit stickstoffhaltigen Substanzen angenommen werden.

3. Beträgt das auf 1 *l* bezügliche Proteïdammoniak mehr als 0,1 *mg*, so ist das Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus zu bemängeln.

Wenn die sich mit Wasseruntersuchung befassenden Laboratorien in Zukunft auch die Bestimmung des Proteïdammoniaks ausführen würden, so wäre der ausgeführte provisorische Grenzwerth baldigst durch einen richtigeren zu ersetzen.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde ich durch Herrn Dr. L. Ekkert thatkräftigst unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte.

Budapest, im Februar 1902.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Silbers und Golds. A. Johnstone[1]) empfiehlt zum Nachweis des Silbers neben Blei, das zu prüfende Mineral mit Natriumkaliumcarbonat vor dem Löthrohr in der reducirenden Flamme zu erhitzen und das sich ergebende Metallkorn in mässig starker Salpetersäure zu lösen. Bringt man in die erhaltene Lösung nach dem Abstumpfen der freien Säure einen Streifen blanken Kupferblechs und einen Streifen Zinkblechs, so scheidet sich das Blei auf dem Zink ab, während das Silber auf dem Kupfer niedergeschlagen wird und leicht zu erkennen ist, wenn man das beschlagene Blech mit einem Tropfen mässig starker Salpetersäure und alsdann sofort mit Kaliumchromatlösung betupft.

Zur Unterscheidung von Blei- und Silbersalzen behandelt J. Girard[2]) mit einer Lösung von Natriumhyposulfit. Bleisalze werden

---

[1]) Chem. News **60**, 309.

[2]) Annales de Chimie analytique appliquée **5**, 56. — Chem. Centralblatt **71**, I, 691.

hierbei in der Kälte unter Bildung von Doppelsalzen gelöst, während Silbernitrat und Silbersulfat als Schwefelsilber abgeschieden werden.

Die Abscheidung des Silbers als Sulfid mit Natriumthiosulfat in der Wärme wird von Fr. Faktor[1]) auch zur quantitativen Bestimmung des Silbers empfohlen.

Wird eine grosse Menge siedenden Wassers, welche eine kleine Menge eines Goldsalzes gelöst enthält, in eine Lösung von Zinnchlorür gegossen, so bildet sich bekanntlich ein roth gefärbter Niederschlag (Cassius-Purpur). Verdünnte Lösungen (1 : 1000000) geben nach T. K. Rose[2]) fast augenblicklich eine hellrosafarbene Fällung, und bei einer Verdünnung von 1 : 4000000 gibt sich eine blassere Färbung deutlich zu erkennen, wenn man den durch destillirtes Wasser allein erhaltenen Niederschlag damit vergleicht.

Bei verdünnteren Lösungen ist die Reaction unter Anwendung grosser Flüssigkeitsmengen in Bechergläsern auszuführen. Werden etwa 3 *l* einer Lösung, 1 Theil Gold auf 100000000 Theile Wasser, zum Sieden erhitzt und plötzlich unter sofortigem Mischen in ein grosses Becherglas gegossen, welches 10 *cc* einer gesättigten Zinnchlorürlösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser enthält, so bildet sich ein bläulich-purpurfarbener Niederschlag. Sammelt man den letzteren in einem Probircylinder, so unterscheidet er sich in der Färbung merklich von einem mit reinem Wasser auf gleiche Weise erhaltenen Niederschlag.

Es ist anzunehmen, dass auch noch weiter verdünnte Goldlösungen bei gleicher Behandlung Färbungen geben, und dass sich durch Vergleichung vielleicht quantitative Resultate erhalten lassen, da die Niederschläge unter Wasser durchaus beständig sind. Die Gegenwart von Chlornatrium (3 %), Calciumsulfat, Chlorkalium, Bromkalium, Chlorammonium, etwas freier Salzsäure etc., beeinflusst die Reaction nicht. Der Niederschlag ist löslich in Ammoniak und wird durch Salzsäure in seiner ursprünglichen Farbe wieder erzeugt.

Ueber die Reactionen des Ferro- und des Ferridcyankaliums mit den Lösungen der Metallsalze hat R. Meldrum[3]) berichtet.

---

1) Pharm. Post **33**, 169. — Chem. Centralblatt **71**, I, 999.
2) Chem. News **66**, 271.
3) Chem. News **78**, 269.

Ferridcyankalium erzeugt in den Lösungen der Silbersalze einen ziegelrothen Niederschlag, der beim Kochen eine schmutzig gelbe Farbe annimmt, löslich in Ammoniak und unlöslich in Salpetersäure ist.

Ferrocyankalium gibt einen weissen Niederschlag, der durch Ammoniak nicht verändert wird; beim Kochen nimmt der Niederschlag eine grüne Farbe an, welche durch Ammoniakzusatz in braun übergeht. Die Niederschläge lösen sich nicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Reactionen sind nur zuverlässig bis zu einer Verdünnung von 1 : 400.

Ferrocyankalium gibt mit Goldlösungen in der Kälte keine Reaction, beim Kochen bildet sich eine grüne Färbung; dieselbe verschwindet bei Zusatz von Ammoniak unter Bildung eines gelben Niederschlags, der im Ueberschusse theilweise löslich ist.

Ferridcyankalium erzeugt in nicht zu verdünnten Goldlösungen (bis 1 : 300) erst nach Zufügen einiger Tropfen Ammoniak einen schmutzig gelben Niederschlag, der im Ueberschusse unlöslich ist.

Zum Nachweis des Goldes im Seewasser verfuhr E. Sonstadt[1] in folgender Weise. Etwa eine halbe Gallone Seewasser wurde in einer Flasche mit etwa 20 *g* reinem Quecksilber längere Zeit geschüttelt und die Flüssigkeit hierbei von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Quecksilber wurde gesammelt, gewaschen, mit Fliesspapier getrocknet und alsdann in einem Porzellantiegel mit unbeschädigter Glasur verflüchtigt. Nach dem Erhitzen bis zur Rothgluth verblieb ein schwarzes, fest haftendes Häutchen, welches bei dem Erwärmen mit wenig starker Salzsäure zum grössten Theil gelöst wurde, während ein Fleck ungelöst zurückblieb. Die salzsaure Lösung wurde hierauf durch Nachwaschen mit Wasser entfernt, der Tiegel getrocknet und der Fleck durch Behandlung mit 1 bis 2 Tropfen Königswasser in Lösung gebracht. Durch Kupellation wurde alsdann ein sehr kleines Goldkörnchen erhalten. Bei einigen Versuchen wurde das Quecksilber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom verflüchtigt, was sich jedoch nicht bewährte, weil der in dem Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand nach dem Glühen bei Luftzutritt nicht fest haftete und daher nicht in obiger Weise behandelt werden konnte.

Unter den Metallen, welche bei der Behandlung des schwarzen Rückstandes mit Salzsäure gelöst werden, befindet sich auch das Silber.

---

[1]) Chem. News **74**, 316.

Die Thatsache, dass Chlorsilber durch Quecksilber nicht zersetzt wird, und das Silber aus dem Seewasser doch durch das Quecksilber abgeschieden wird, spricht dafür, dass das Silbersalz bei der grossen Verdünnung gespalten wird und das Silber als metallisches Silber in Lösung ist. Trifftdiese Annahme bei dem Silber zu, so ist wahrscheinlich, dass auch das Gold in ähnlichem Zustande im Seewasser vorhanden ist.

Zum Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen hat Ohly[1]) die Thatsache benutzt, dass eine weisse, glühbeständige Papierasche die Farbe des Goldpurpurs zeigt, wenn auf ihr Gold in zartester Vertheilung zur Ablagerung gelangt.

Man behandelt etwa 120 *g* des fein gepulverten Erzes unter häufigem Schütteln mit dem gleichen Volumen Jodtinctur und tränkt Filtrirpapier mit der überstehenden klaren Flüssigkeit. Wird das Papier sodann getrocknet und verbrannt, so gibt sich vorhandenes Gold je nach der Menge durch eine Rosa- oder Purpurfärbung der Asche zu erkennen.

Nach einem zweiten Verfahren von Ohly wird das Erz mit dem gleichen Volumen Bromwasser ausgezogen und das Gold aus der Lösung durch Zinnchlorür als Goldpurpur gefällt.

Th. Döring[2]), welcher diese beiden Verfahren zu verbessern suchte, hat hierbei zunächst festgestellt, dass Gold durch eine wässrige, alkoholische und ätherische Jodlösung nicht gelöst wird, weil das in Wasser unlösliche Goldjodid nur unter Bildung von Doppeljodiden aufgenommen werden kann. 15- und 10 procentige Jodjodkaliumlösungen lösen Gold bei häufigem Umschütteln ziemlich rasch, eine 5 procentige Lösung nur sehr langsam und verdünntere Lösungen fast nicht mehr. Jodammoniumlösung zeigt ein ähnliches Verhalten; leicht löslich ist das Gold dagegen in einer wässrigen Jodjodwasserstoffsäurelösung.

Bei der Behandlung mit Brom ist die Gegenwart von Bromsalzen nicht erforderlich, da Goldbromid in Wasser und Aether leicht löslich ist. Eine ätherische Bromlösung löst rascher als elementares Brom, besonders, wenn das Erz mit wenig Aether und Brom begossen wird. Ein gleich gutes Lösungsmittel ist eine Mischung gleicher Raumtheile Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure von 1,49 specifischem Gewicht. Durch je 0,4 *cc* Brom und Aether wurden 0,22 *g* durch Oxalsäure gefälltes Gold in 10 Minuten gelöst; auch Goldblech lässt sich auf diese

[1]) Engin. and Min. Journ. **67**, 419.

[2]) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **59**, 49. — Chem. Centralblatt **71**, I, 516 und 734.

Weise leicht in Lösung bringen, namentlich, wenn man das Lösungsmittel von Zeit zu Zeit erneuert.

Die Asche des üblichen schwedischen Filtrirpapiers, welche zum grössten Theil aus Kieselsäure besteht, eignet sich nicht besonders zur Ausführung der Reaction; es empfiehlt sich vielmehr, wie Miller vorgeschlagen hat, ein Papier mit magnesiareicher Asche. Zur Herstellung eines solchen verwendet man reines, mit Salzsäure und Flusssäure ausgezogenes Filtrirpapier, tränkt dieses mit einer 0,1 % Magnesia enthaltenden Magnesiumnitratlösung und setzt das getrocknete Papier der Einwirkung von Ammoniumcarbonatdämpfen aus. Das Papier schneidet man in Streifen von 10 *cm* Länge und 2 *cm* Breite, taucht dieselben 6 mal in die zu prüfende Lösung ein und verascht. Werden zur Lösung des Goldes fixe Jod- oder Bromsalze benutzt, so verascht sich das Papier nur schlecht, und es ist daher die ohnehin vortheilhaftere Extraction mit Jodammonium oder besser mit Brom und Aether vorzuziehen.

Die Reaction gelingt noch, wenn die zu prüfende Flüssigkeit 0,000047 % Gold enthält. Beträgt der Goldgehalt der Lösung mehr wie 0,007 %, so zeigt die Asche keine eigentliche Purpurfarbe mehr, sondern ist durch compactes Gold braunroth bis gelb gefärbt.

Die Anwendung des Verfahrens ist jedoch nur bei der Untersuchung von reinem Goldquarz oder reinen Goldlösungen möglich, da die Reaction versagt, sobald andere Stoffe, wie zum Beispiel Eisen, in der Lösung vorhanden sind. Namentlich stört auch die Gegenwart von Platin, von welchem bereits eine Menge von 0,02 *mg* genügt, um die Asche grau zu färben. Bei dem Versuche, die fremden Stoffe vor der Prüfung auf Gold zu entfernen, ist stets zu befürchten, dass die kleinen Goldmengen mit niedergerissen werden und sich dem Nachweis entziehen.

Das zweite Verfahren von Ohly, welches sehr kleine Goldmengen durch die Bildung von Zinngoldpurpur erkennen lässt, ist von Döring in folgender Weise abgeändert worden. Man durchfeuchtet 100 *g* des sehr fein gepulverten Erzes in einer Flasche mit Glasstopfen mit 1—2 *cc* eines Gemisches gleicher Volumtheile Brom und Aether und lässt mindestens 2 Stunden unter häufigem Durchschütteln stehen, wobei die Flasche beständig mit Bromdämpfen angefüllt ist. Alsdann gibt man 50 *cc* Wasser hinzu, lässt nochmals 2 Stunden stehen, filtrirt ab und dampft das klare Filtrat auf etwa $^1/_5$ des Volumens ein. Fügt man nun etwas Bromwasser hinzu und versetzt die Flüssigkeit in einer

engen Probirröhre mit Zinnchlorürlösung, so gibt sich vorhandenes Gold durch eine Färbung zu erkennen, welche von undurchsichtigem Braunviolett bis zu einem schwachen Rosaroth gehen kann.

Auf diesem Wege gelingt es noch 0,5 *g* Gold pro Tonne Erz nachzuweisen.

Die Reaction erscheint auch bei unreineren, besonders eisenschüssigen, quarzigen Erzen geeignet, sowie allgemein bei Sulfide der Schwermetalle, Arsen und Antimon enthaltenden Erzen, welche jedoch vor der Extraction abzurösten sind. Dagegen ist das Verfahren unsicher bei Erzen, welche Tellur enthalten, da letzteres gleichfalls gelöst wird und mit Zinnchlorür eine schwarze Fällung gibt.

Zur quantitativen Abscheidung des Silbers aus den Lösungen des Silbernitrats, des Silbernatriumthiosulfats und des Kaliumsilbercyanids, sowie zur Reduction von Chlor-, Brom- und Jodsilber hat A. Lainer[1]) die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins im Verein mit Aetzkali empfohlen. Organische Säuren, wie zum Beispiel Citronensäure, sind hierbei nicht hinderlich.

Behufs Trennung des Silbers von anderen Metallen fällt man das Silber als Chlorsilber und reducirt den durch Decantation gewaschenen Niederschlag durch Zusatz eines Stückchens Aetzkali und einiger Krystalle salzsauren Hydroxylamins; nach weiterem Zusatz von etwas Wasser wird rasch zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen etc.

Gold kann in gleicher Weise gefällt werden, sowohl aus erwärmten, schwach salzsauren, wie neutralen Lösungen auch ohne Zusatz von Aetzkali. Diese Reduction geht selbst ohne Erwärmung und im Dunkeln vor sich, wird jedoch durch Wärme, sowie auch durch das Tageslicht auffallend beschleunigt.

Die Fällung des Goldes mittelst salzsauren Hydroxylamins ohne Aetzkali ist zur Trennung desselben von Alkali- und Erdalkalichloriden vortrefflich verwendbar und liefert vollkommen genaue Resultate. In einer mit Cyankalium versetzten Goldchloridlösung war mit salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali keine Fällung zu erzielen, während dieselbe aus einer mit Natriumthiosulfat versetzten Goldlösung vollständig gelang.

---

[1]) Monatshefte für Chemie **9**, 533 und **12**, 639.

M. Carey Lea[1]), welcher in einigen Fällen das Silber als Silberoxyd bestimmen musste, hat festgestellt, dass eine genaue Bestimmung als Silberoxyd nicht möglich ist, da beim Trocknen bereits ein Theil des Sauerstoffs entweicht, bevor das letzte, fester gebundene Wasser weggegangen ist. Der Sauerstoffverlust ist jedoch, selbst bei 160 bis 165° C., nur gering.

Wird eine Goldchloridlösung einige Minuten mit einer Alkalioxalatlösung gekocht, so wird alles Gold nach folgender Gleichung ausgeschieden:

$$3\,K_2C_2O_4 + 2\,AuCl_3 = 6\,KCl + Au_2 + 6\,CO_2.$$

Es werden demnach von 8,3 Theilen Kaliumoxalat 6,533 Theile Gold gefällt. G. B. Franceschi[2]), welcher diese Reaction zur Bestimmung des Goldes benutzt, verwendet eine wässrige Lösung von 8,3 *g* Kaliumoxalat auf 1 *l* und eine Kaliumpermanganatlösung, die genau von einem gleichen Volumen der ersteren reducirt wird. Bei Ausführung einer Bestimmung wird die Goldlösung mit überschüssiger Oxalatlösung einige Minuten gekocht, die Flüssigkeit nach dem Abkühlen filtrirt, das Gold ausgewaschen, und der Ueberschuss an Oxalatlösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit der Permanganatlösung zurückbestimmt.

Nach G. Franceschi[3]) lässt sich das Gold auf maassanalytischem Wege auch mit Hülfe einer Zinnchlorürlösung bestimmen, welche mit Seignettesalz und einem geringen Ueberschuss von Natriumbicarbonat versetzt wird.

Die Reaction vollzieht sich hierbei nach der folgenden Gleichung:

$$3\,K_2SnO_2 + 2\,AuCl_3 + 3\,H_2O = 3\,K_2SnO_3 + 2\,Au + 6\,HCl.$$

Zur Herstellung der Titerflüssigkeit löst man zweckmässig etwas mehr als 5,9 *g* reines Zinn in concentrirter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre, fügt eine gesättigte Lösung von Seignettesalz und einen geringen Ueberschuss von Natriumbicarbonat hinzu und bringt auf 1000 *cc*. Der Wirkungswerth der fertigen Lösung wird mit Jod festgestellt, und dieselbe alsdann so weit verdünnt, dass 1 *cc* 0,00653 *g* Gold entspricht.

Zur Erkennung der Endreaction benutzt man am Besten eine Lösung von Phosphormolybdänsäure, indem man einen Tropfen der zu

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **2**, 449.

[2]) Boll. chim. farmac. **33**, 35. — Chemiker-Zeitung **18**, R. 28.

[3]) L'Orosi **15**, 112. — Chem. Centralblatt **68**, II, 58.

titrirenden Flüssigkeit auf Filtrirpapier bringt und einen Tropfen Phosphormolybdänsäurelösung hinzufügt; der geringste Ueberschuss der Zinnchlorürlösung wird hierbei durch eine Blaufärbung angezeigt. Weniger scharf ist die Feststellung des Endpunktes mit Hülfe eines Gemisches von Eisenoxydsalz und Ferridcyankalium.

Bei der Bestimmung kleiner Goldmengen durch Reduction mit Jodkalium und Titration des abgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung nimmt H. Peterson[1]) an, dass das $1^1/_2$ fache derjenigen Menge Thiosulfat gebraucht wird, welche sich unter der Annahme berechnet, dass dasselbe in gewöhnlicher Weise in Tetrathionat übergeht. Peterson sucht die Erklärung in der Annahme, dass das Thiosulfat gleichzeitig auf das entstandene Aurosalz unter Bildung eines Goldnatriumthiosulfats einwirkt. F. A. Gooch und F. H Morley[2]) haben nun durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass diese Anschauung von Peterson nicht zutreffend ist, und dass das Thiosulfat in normaler Weise durch das bei der Einwirkung von Goldchlorid auf Jodkalium frei gemachte Jod oxydirt wird.

Da bei dem Abdampfen der Goldchloridlösungen leicht eine Reduction stattfindet, entfernen die Verfasser das freie Chlor aus den Lösungen, indem sie dieselben mit einem Ueberschuss von Ammoniak zu gelindem Sieden erhitzen und alsdann wieder mit Salzsäure ansäuern, eventuell unter Erhitzen, um den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag in Lösung zu bringen. Hierauf wird nochmals mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und wieder mit Salzsäure angesäuert.

Godshall[3]) fällt das Gold aus einer durch Erhitzen auf 60° C. von freiem Chlor befreiten Goldchloridlösung durch Kupfersulfid oder frisch gefälltes Eisensulfid. Das Filtrat wird noch colorimetrisch mit Ferrosulfat auf Gold geprüft. Dieses Verfahren soll vor der Fällung mit Ferrosulfat und Schwefelwasserstoff den Vorzug besitzen, dass ein rascheres Absetzen des Niederschlages und eine vollkommenere Fällung erreicht wird.

Gold und Silber lassen sich nach L. Vanino[4]) aus ihren Lösungen durch alkalische Formaldehydlösung bei gelindem Erwärmen leicht und

---

1) Diese Zeitschrift **38**, 663 (1899).

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **22**, 200.

3) Eng. and Min. Journ. **50**, 620. — Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **50**, 86.

4) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 1763.

vollständig abscheiden. Ebenso wird Chlorsilber durch Formaldehyd leicht zu Metall reducirt, während die Reduction bei Brom- und Jodsilber nur langsam und unvollständig verläuft.

Wie von L. Vanino und L. Seemann[1]) mitgetheilt wird, gelingt die quantitative Abscheidung des Goldes auch durch Wasserstoffsuperoxyd und Natron- oder Kalilauge. Die Reduction erfolgt bereits in der Kälte und ist nach einigen Minuten beendet; nur bei verdünnten Lösungen ist es rathsam, nach der Fällung einige Zeit zu erwärmen und die erkaltete Lösung mit etwas Salzsäure zu versetzen, damit sich der Niederschlag leichter filtriren lässt. Diese sehr empfindliche Reaction gestattet noch den Nachweis von 0,00003 *g* Gold in 10 *cc* Flüssigkeit.

Die Reduction des Goldes mit alkalischer Formaldehydlösung hat Vanino auch mit Erfolg zur Bestimmung des Goldes im Goldchlornatrium benutzt, dagegen hat sich die Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd für den gleichen Zweck als nicht geeignet erwiesen.

Während Silbersalze gegen Wasserstoffsuperoxyd und Alkali das gleiche Verhalten zeigen wie die Goldsalze, findet bei Platin- und Iridiumsalzen in der Kälte keine Reduction statt, so dass sich die Reaction zur Trennung des Goldes von diesen Metallen empfiehlt. Die Methode ist jedoch nicht anwendbar zur Trennung des Goldes von Ruthenium, da letzteres gleichfalls mit einer alkalischen Wasserstof superoxydlösung reagirt.

Die bei der Trennung des Goldes von den Platinmetallen üblich Fällungsmethoden mit schwefliger Säure, Oxalsäure und Ferrosalz s von W. Bettel[2]) besprochen worden. Derselbe weist auf die Schwie keiten der einzelnen Methoden hin und hebt namentlich im Gegen zu anderen Autoren hervor, dass bei der Trennung mit Ferrosalz re Gold erhalten wird.

Nach E. Přiwoznik[3]) wird die Trennung des Goldes vom I im kaiserlich königlichen Generalprobiramt in folgender Weise a führt. Man digerirt das platinhaltige Gold zunächst mit Salpete von 1,199 specifischem Gewicht, wobei nur eine unwesentliche Platin als $Ag_2Pt(NO_2)_4$ in Lösung geht.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 1968.

[2]) Chem. News **56**, 133.

[3]) Oesterreichische Zeitung für Berg- und Hüttenwesen **47**, 356. · Centralblatt **70**, II, 539.

Dann behandelt man mit Königswasser nach **Prat**, das auf 100 *cc* concentrirte Salzsäure 43 *cc* concentrirte Salpetersäure und 143 cc Wasser enthält. Hierbei wird das Gold ziemlich leicht, Platin dagegen nicht merklich gelöst.

Ist Grüngold oder Gold von gemischter Karatirung zu verarbeiten, so wird die Auflösung des Goldes allmählich durch Bildung eines Ueberzuges von Chlorsilber verlangsamt. In diesem Falle giesst man die Goldlösung ab und löst das Chlorsilber durch Ammoniak, worauf die Behandlung mit Königswasser fortgesetzt wird. Die Goldlösung wird schliesslich bis zum Vertreiben der Salpetersäure mit Salzsäure erwärmt, verdünnt, mit Chlorammonium versetzt und vom Platinsalmiak abfiltrirt. Ist das Scheidegut eine Legirung von Gold, Platin und Silber, so wird es erst mit der dreifachen Menge Zink verschmolzen, dieses dann durch Schwefelsäure gelöst und der Rückstand weiter wie oben behandelt.

Die Reaction, welche der **Liebig**'schen Methode zur Bestimmung des Cyans mittelst Silberlösung zu Grunde liegt, vollzieht sich nach G. **Denigès**[1]) auch bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Wird die ammoniakalische Lösung vor der Titration mit etwas Jodkalium versetzt, so gibt sich die Endreaction sehr scharf durch eine Trübung zu erkennen, da das überschüssige Silber eine Abscheidung von Jodsilber bewirkt. Als Vorzug dieser Abänderung ist hervorzuheben, dass die Gegenwart von freiem Alkali, Alkalicarbonaten, Chloriden, Bromiden, Phosphaten etc. die Bestimmung des Cyans nicht beeinflusst.

Durch die gleichzeitige Verwendung von Ammoniak und einer titrirten Cyankaliumlösung ist umgekehrt die Möglichkeit gegeben, den Gehalt einer jeden Silberlösung zu bestimmen. Man benutzt eine etwa einprocentige Cyankaliumlösung; dieselbe zeigt eine grosse Beständigkeit, besonders wenn sie mit etwas Sodalösung versetzt wird. Der Verfasser führte eine grosse Reihe von Bestimmungen in den verschiedensten Silberverbindungen aus, indem er bei Anwendung von annähernd $^{1}/_{1000}$ Aequivalent Substanz in nachstehender Weise verfuhr.

Die abgewogene Substanz wurde bei Chlorat, Chlorid, Bromat, Bromid, Jodat, Sulfat, Acetat etc. in 10 *cc* Ammoniak und 5 *cc* Wasser in der Kälte oder besser unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung mit 20 *cc* der titrirten Cyankaliumlösung versetzt. Nach Zusatz von 100 *cc* Wasser und etwas Jodkalium wurde alsdann das

---

[1]) Comptes rendus **117**, 1078.

überschüssige Cyan mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zurücktitrirt und das vorhandene Silber aus der Differenz berechnet.

Ferrocyanid, Bromid und besonders Jodid müssen in Ammoniak unter gleichzeitigem Zufügen von titrirter Cyankaliumlösung gelöst werden, Jodid am Besten durch längeres Digeriren in einer Stöpselflasche, wenn nöthig, unter gelindem Erwärmen. Phosphat, Arseniat, Chromat, Oxyd und besonders das Sulfid erwärmt man zweckmässig mit ein wenig verdünnter Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak und fügt nach dem Erkalten Cyankaliumlösung hinzu.

Denigès erhielt bei reinen Verbindungen mit den berechneten Werthen gut übereinstimmende Zahlen.

Das Verfahren empfiehlt sich zur Bestimmung des Chlorsilbers und namentlich zur directen oder indirecten Bestimmung der löslichen Chloride und anderer durch Silber fällbarer Verbindungen in den Flüssigkeiten des thierischen Organismus. Es erscheint weiter geeignet zur Bestimmung des Jodkaliums, indem man dasselbe in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat fällt, und endlich aller Substanzen, wie Acetylen, Arsen- und Antimonwasserstoff, Aldehyde, Kohlenoxyd, welche den Titer der Silbersalze in alkoholischer, ammoniakalischer oder saurer Lösung verändern.

Die Bestimmung des Silbers nach der Methode von Pisani durch Titration einer Silberlösung, welche suspendirtes Calciumcarbonat enthält, mit Jodstärkelösung ist bei concentrirteren Lösungen sehr ungenau, weil störende Nebenreactionen auftreten. Wie von L. W. Andrews[1]) angenommen wird, bildet sich hierbei nach der Gleichung:

$$J_2 + AgNO_3 = AgJ + JNO_3$$

die hypothetische Verbindung JNO_3.

Die Bildung dieser Verbindung und damit die störende Oxydationswirkung kann vermieden werden, wenn man die Lösung vor der Titration mit einem schwachen Reductionsmittel, etwa Eisenoxydulsalz oder salpetriger Säure, in genügender Menge versetzt.

Die Reaction wird sich alsdann im Sinne folgender Gleichungen vollziehen:

$$2\,AgNO_3 + 2\,Fe(NO_3)_2 + J_2 = 2\,AgJ + 2\,Fe(NO_3)_3 \text{ oder}$$
$$2\,AgNO_3 + HNO_2 + J_2 + H_2O = 2\,AgJ + 3\,HNO_3.$$

[1]) Amer. Chem. Journ. **24**, 256. — Chem. Centralblatt **71, II**, 879.

Die geringe Einwirkung einer schwach angesäuerten Eisenoxydullösung auf Jodstärke kann durch Zusatz von etwas Ferriammoniumsulfat verhindert werden; die Entfärbung weniger Tropfen Jodstärkelösung wird dann auf 5—8 Stunden verlangsamt.

Bei Ausführung einer Bestimmung wird die zu titrirende Silberlösung zunächst mit Salpetersäure schwach angesäuert; die Menge der freien Salpetersäure soll 5 % nicht überschreiten, damit keine Oxydation des Ferrosalzes stattfindet. Die Lösung darf Schwefelsäure enthalten, muss aber frei sein von Quecksilber und den niedrigen Oxyden des Arsens und Antimons; vorhandene salpetrige Säure ist vorher durch Kochen zu entfernen. Hierauf versetzt man die angesäuerte Silberlösung mit so viel Ferrosalz, dass die Menge des Eisens etwa dem vorhandenen Silber gleichkommt, und dann mit der gleichen Menge Ferrisalz oder etwas mehr, im Falle die Lösung schweflige Säure enthält. Am Besten wird ein Gemisch von Ferro- und Ferrisalz in Form der Sulfate vorräthig gehalten und vor dem Gebrauche in Nitrat übergeführt, indem man mit einem geringen Ueberschuss von Blei- oder Strontiumnitrat versetzt.

Die Umwandlung der Sulfate kann unterbleiben, wenn in 100 *cc* der Lösung weniger wie 20 *mg* Silber vorhanden sind. Die Titrationen sind unter Umrühren und nicht zu schnell auszuführen; ein langsames Verschwinden der Endfarbe, etwa im Verlauf einer Stunde, ist nicht mehr zu beachten. Selbstverständlich müssen alle zur Verwendung kommenden Lösungen frei von Chlor sein.

Bei der Bestimmung der Feinheit von Silber hat man zu unterscheiden zwischen Rohsilber, welches Gold und andere Metalle, wie Kupfer, Blei, Antimon, auch Schwefel enthält und 925—990 fein ist, und zwischen Feinsilber, welches goldfrei, 990—999 fein ist und zu Münzzwecken dient.

Wie C. Whitehead und T. Ulke[1]) mitgetheilt haben, wird in der nordamerikanischen Münze güldisches Silber mit weniger als der Hälfte des Gewichtes an Gold als Rohsilber betrachtet. Nur bei Feinsilber werden Aushiebproben genommen wie bei Gold; Silberlegirungen werden dagegen eingeschmolzen, sorgfältig gemischt und etwa 30 *g* davon in dünnem Strahle in Wasser gegossen. Zur Controle nimmt man noch einige Abschnitte von den Barren, um Verwechselungen zu

[1]) Eng. and Mining Journ. **65**, 250. — Chemiker-Zeitung **22**, R. 86.


LIBRARY OF THE UNIVERSITY

vermeiden. Die getrockneten Körner werden gehämmert, ausgerollt und zum Abwägen der Probe zerschnitten.

Nach Ausführung einer trockenen Probe als Vorprobe wird die genaue Bestimmung des Feingehaltes nach dem Verfahren von Gay-Lussac ausgeführt. Letzteres beruht auf einer Titration mit Kochsalzlösung, und zwar benutzt man zuerst eine starke Lösung, welche 5,4167 *g* reines Chlornatrium im Liter enthält, und beendet die Titration mit einer zehnfach verdünnten Lösung. Zur Einstellung der Lösung löst man 1,004 *g* reines Silber in Salpetersäure, misst mit einer Ueberlaufpipette genau 100 *cc* der Chlornatriumlösung ab und lässt dieselbe zu der Silberlösung hinzutreten. Man schüttelt einige Minuten, so dass sich der Niederschlag absetzt und titrirt den Rest des Silbers in der klaren überstehenden Flüssigkeit mit der $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung (1 *cc* = 1 *mg* Ag). Zurücktitriren mit Silberlösung ergibt ungenaue Resultate.

Bei unbekanntem Silbergehalt der zu untersuchenden Probe muss zunächst eine Vorprobe durch Kupellation ausgeführt werden. Ergibt sich hierbei der Gehalt gleich a, so berechnet sich nach der Proportion a : 1000 = 1004 : x die 1,004 *g* Silber entsprechende Substanzmenge, welche in Arbeit zu nehmen ist. Man löst die ausgeplatteten Granalien in Salpetersäure und titrirt wie beim Einstellen der Chlornatriumlösung. Eine Prüfung der letzteren muss alle Tage vorgenommen werden.

Der Feingehalt der Legirung ist leicht zu berechnen, doch gibt es hierfür auch besondere Tabellen. Enthält die eingewogene Menge bei armen Legirungen weniger wie 1 *g* Silber, so setzt man eingestellte Silbernitratlösung hinzu, um die Titration mit der schwachen Chlornatriumlösung beenden zu können. Fremde Metalle und namentlich organische Substanz beeinträchtigen das Resultat. Besonders häufig findet sich Quecksilber (aus der Amalgamation) und auch Schwefelsilber. Bei unreinen Legirungen kann man sich durch Filtration des Niederschlags helfen, besser aber wägt man nur 0,25 *g* der Probe ab und setzt so viel reines Silber zu, bis die Gesammtsilbermenge 1,004 *g* beträgt. Enthält die Legirung Zinn oder Gold, so kocht man mit Schwefelsäure; im Falle eines beträchtlichen Goldgehaltes kocht man mit stärkerer Salpetersäure oder schmilzt mit Cadmium und verfährt wie bei Gold.[1])

---

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 184 (1900).

Die Genauigkeit der Silberprobe kann bis zu $^{1}/_{10}$ Tausendtheil gebracht werden.

Zur Feinsilberprobe bedient sich Augustus E. Knorr[1]) an Stelle des Gay-Lussac'schen Verfahrens der titrimetrischen Silberbestimmung mit Rhodankaliumlösung nach Volhard.

Man löst 1 *g* der Probe in einem Kolben mit eingeschliffenem Stopfen in einem chlorfreien Gemisch von 1 Volum Salpetersäure und 2 Volum Wasser und vertreibt die nitrosen Dämpfe vollständig durch Erhitzen auf einer heissen Platte. Nachdem man mit Wasser so weit verdünnt hat, dass kein Silbernitrat auskrystallisiren kann, lässt man aus einer geaichten automatischen Pipette 100 *cc* Normal-Chlornatriumlösung zufliessen und schüttelt den verschlossenen Kolben. Sobald sich der Niederschlag zusammengeballt hat, wird filtrirt, das Filtrat mit 5 *cc* Eisenammoniumalaunlösung versetzt und mit $^{1}/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung bis zur bleibenden Röthung titrirt.

Der Chlorsilberniederschlag muss abfiltrirt werden, da Chlorsilber langsam zersetzend auf Rhodansilber einwirkt, das Filtrat darf selbstverständlich kein Chlor enthalten. Das Verfahren ergibt bei einer Einwage von 1 *g* Feinsilber eine Differenz von höchstens 0,2 *mg*.

H. Lescoeur[2]), welcher Mittheilungen über die alkalimetrische Bestimmung der Metalle gemacht hat, bemerkt, dass das Verfahren zur Bestimmung des Silbers dann zu empfehlen ist, wenn keine titrirte Chlornatriumlösung vorhanden ist. Der dunkle Silberniederschlag setzt sich rasch ab, so dass die Farbenänderung des Indicators genau sichtbar wird. Es ist jedoch rathsam, den Endpunkt durch Zurücktitriren zu bestimmen.

Wie von C. H. J. Warden[3]) mitgetheilt wird, benutzt das Calcutta Medical Depôt bei der Fabrikation des Höllensteins zur Trennung von Silber- und Kupfernitrat die Erfahrung, dass Silbernitrat aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch starke Salpetersäure gefällt wird. Die Lösung des Silbers, welche stets Kupfer enthält, wird nach Abscheidung des Goldes bis zum Auskrystallisiren des Höllensteins verdampft und die Mutterlauge alsdann zur Trockne gebracht.

---

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **19**, 814. — Chem. Centralblatt **68**, II, 1161.
2) Bulletin de la société chimique de Paris [3 sér.] **17**, 119. — Chem. Centralblatt **68**, I, 486.
3) Pharm. Journ. Transact. [4.] **4**, 61. — Chem. Centralblatt **68**, II, 254.

Hierauf wird der gepulverte, trockene Salzrückstand in einem mit Asbest verstopften Trichter mit Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht percolirt, wobei das gesammte Kupfernitrat nebst geringen Mengen von Silbernitrat gelöst wird, während rein weisses Silbernitrat zurückbleibt.

Die elektrolytische Trennung des Silbers vom Kupfer in salpetersaurer Lösung gelingt nach N. Revay[1]) bei Spannungen bis zu 1,4 Volt; um keinen schwammigen, sondern einen fester haftenden Niederschlag zu erhalten, erwärmt man zweckmässig die Lösung auf 70° C. Die Lösung muss mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt werden, damit an der Anode keine Bildung von Superoxyd erfolgt. Bei Anwendung von 0,25—0,5 *g* Silbernitrat und der gleichen Menge Kupfersulfat liessen sich sehr genaue Resultate erzielen.

Die elektrolytische Abscheidung des Silbers aus der Lösung der Doppelcyanide erscheint insofern vortheilhafter, als sich das Silber hierbei in einer mehr zusammenhängenden Form abscheidet; gute Resultate ergeben sich bei einer Spannung von 1,6—1,8 Volt unter Erwärmen der Lösung auf 45—60° C.

Die letztere Methode besitzt dagegen den Nachtheil, dass sich die Spannung mit der Concentration des Silbersalzes und des gelösten Cyankaliums ändert; auch die Differenz der Spannungen, bei welchen das Silber und das Kupfer abgeschieden werden, ist von der Menge der vorhandenen Salze abhängig, und zwar liegen die Spannungen am weitesten auseinander, wenn neben viel Silber nur wenig Kupfer vorhanden ist, während bei dem umgekehrten Verhältniss die Spannungen näher rücken, sodass bei Gegenwart von viel Kupfer und wenig Silber das Kupfer unter Umständen vor dem Silber fällt.

Mit der elektrolytischen Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung und der Trennung desselben vom Kupfer haben sich auch F. W. Küster und H. von Steinwehr[2]) beschäftigt und die Erfahrung gemacht, dass man das Silber in tadelloser Form erhält, wenn die Lösung auf 55—60° C. erwärmt wird. Man versetzt die Lösung mit 1—2 *cc* Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht, fügt zur Vermeidung der Superoxydbildung 5 *cc* Alkohol hinzu und hält die Spannung constant auf 1,35—1,38 Volt.

---

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 4, 313.
[2]) Zeitschrift für Elektrochemie 4, 451.

Um auf sehr schwach versilberten Waaren die leichte Versilberung mittelst der Silberchromatprobe zu erkennen, empfiehlt G. Buchner[1]), die übliche salpetersaure Lösung von Kaliumbichromat vor dem Gebrauche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen.

Nach Anton Munkert[2]) ist jedoch auch diese Prüfung bei sehr schwacher Versilberung nicht anwendbar. Derselbe schlägt daher vor, den zu prüfenden Gegenstand mit Alkohol, Aether oder Chloroform abzuspülen und in ein Säuregemisch zu bringen, welches aus 100 *cc* concentrirter reiner Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht und 5 Tropfen reiner chlorfreier Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht besteht. Sobald sich die Silberschicht gelöst hat, und die Farbe der Unterlage zum Vorschein kommt, giesst man die Flüssigkeit ab, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und gibt ein oder zwei Tropfen Salzsäure (1 : 10) hinzu. Grössere Gegenstände betupft man mit dem Säuregemisch, spült, nachdem die Metallunterlage sichtbar geworden ist, ab und prüft die Flüssigkeit in obiger Weise.

Das auf versilberte Kupfergegenstände aufgebrachte Silber bestimmt J. Girard[3]), indem er den sorgfältig gereinigten und gewogenen Gegenstand in ein Gemisch von etwa 9 Volumtheilen Schwefelsäure[4]) und 1 Volumtheil Salpetersäure legt, wobei sich der Silberbeschlag rasch löst, ohne dass das Kupfer angegriffen wird. Die Silbermenge ergibt sich aus dem Gewichtsverlust durch Wägung des gut abgespülten und getrockneten Kupfers.

T. J. Baker[5]) bewirkt die Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten, indem er aus 50 *cc* der Lösung durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure das Cyansilber abscheidet und den unreinen Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Probirblei dem Kupellationsprocess unterwirft.

A. Hollard[6]) bestimmt das Silber in silberarmen Kupferkiesen nach dem folgenden Verfahren. Man zersetzt 100 *g* Kies mit einer Mischung von 100 *cc* concentrirter Schwefelsäure und 300 *cc* Königs-

---

[1]) Bayr. Industrie- und Gewerbe-Blatt 1890, No. 41. — Pharm. Centralhalle **31**, 722.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 810.

[3]) Ann. Chim. anal. appl. **4**, 342. — Chem. Centralblatt **70**, II, 975.

[4]) Die Menge der Schwefelsäure kann 7—12 Volumtheile betragen.

[5]) Chem. News **76**, 167.

[6]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 251. — Chem. Centralblatt **72**, II, 501.

wasser (3 Volum Salpetersäure von 36° Baumé und 1 Volum Salzsäure von 22° Baumé) und raucht das Säuregemisch ab, bis die Schwefelsäuredämpfe fast völlig verschwunden sind, wobei aller Schwefel als schweflige Säure entweicht. Hierauf nimmt man den Rückstand mit einer Mischung von 75 *cc* Wasser, 5 *cc* Salzsäure und 20 *cc* Salpetersäure auf, filtrirt das Unlösliche, in welchem alles Silber enthalten ist, ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Man löst das Chlorsilber alsdann durch Behandlung mit Cyankaliumlösung, filtrirt und scheidet aus dem auf 250 *cc* verdünnten Filtrat, das 2 % Cyankalium enthalten soll, das Silber durch einen Strom von 0,05 Ampère aus. Nach beendeter Fällung wird das elektrolytische Silber in 100 *cc* verdünnter Salpetersäure (1 : 1) gelöst und nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Enthält der zu prüfende Kupferkies grössere Mengen von Blei, so wird der unlösliche Rückstand zur Entfernung des Bleisulfats mit Natronlauge von 12° Baumé behandelt und dann erst die Extraction mit Cyankaliumlösung vorgenommen.

Bei der Bestimmung des Silbers in silberarmem Bleiglanz werden 100 *g* Erz mit 140 *cc* Salpetersäure und 600 *cc* Wasser gelöst, die Lösung, ohne zu filtriren, mit einigen Tropfen einer concentrirten Bleichloridlösung versetzt und auf 80° C. erwärmt. Sobald sich das Chlorsilber zusammengeballt hat, wird abfiltrirt, mit Cyankaliumlösung ausgezogen und weiter wie oben verfahren.

Ueber die Bestimmung des Silbers und des Golds wird demnächst ein weiteres Referat folgen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis der Salicylsäure. Für die Bestimmung der Salicylsäure benutzt Franz Freyer[1]) dasselbe Princip, das Koppeschaar[2]) für die Bestimmung der Carbolsäure angewandt hat.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **20**, 820.

[2]) Diese Zeitschrift **15**, 233.

Da W. Fresenius und Grünhut[1]) in einer späteren Arbeit die Arbeitsweise von Freyer unter Anwendung grösserer Substanzmengen adoptirt haben und in ihre Ausführungen den wesentlichen Inhalt der Freyer'schen Publication aufgenommen haben, so kann ich füglich auf die Arbeit der beiden Verfasser hinweisen.

Für den qualitativen Nachweis der Salicylsäure im Wein empfiehlt Freyer, 100 *cc* Wein bis auf 5 *cc* zu destilliren und in dem letzten Antheil des Destillats mit Eisenchlorid auf Salicylsäure zu prüfen. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,002 *g* Salicylsäure in 100 *cc* Wein nachweisen. Von der Eisenchloridlösung darf man nur so viel anwenden, dass die Flüssigkeit dadurch nicht gelblich gefärbt wird.

Da bei der Destillation von 100 *cc* salicylsäurehaltigem Weine die ersten 70 *cc* Destillat frei von Salicylsäure sind, so kann man die Prüfung auf Salicylsäure mit der Bestimmung des Alkohols verbinden.

Man destillirt circa $^2/_3$ der Flüssigkeit ab, wechselt die Vorlage und prüft den alsdann übergehenden Antheil auf Salicylsäure.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Für die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Substanzen thierischen Ursprungs hat R. R. von Böthlingk[2]) eine specielle Arbeitsvorschrift gegeben. Da dieselbe im Wesentlichen nur bekannte Vorschläge combinirt und einzelne Details genauer präcisirt, so begnüge ich mich mit dem Hinweis auf die Abhandlung.

Für die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen, zum Beispiel Getreidearten, empfiehlt C. Garola[3]) zur Zerstörung der organischen Substanzen den Aufschluss nach Kjeldahl, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Lösung wird dann mit Ammon alkalisch gemacht, mit Salpetersäure wieder angesäuert und mit siedender Ammoniummolybdatlösung gefällt. Der Niederschlag wird bei 90° getrocknet und direct gewogen.

---

1) Diese Zeitschrift **38**, 298.

2) Arch. des sciences biolog. 5, 176; durch Chemiker-Zeitung **21**, R. 254.

3) Revue de la Chim. analyt. appl. **4**, 269; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 203.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff etc. hat W. Schmitz-Dumont[1]) Versuche angestellt.

Der Verfasser prüfte zunächst die auf der Ueberführung des Schwefelkohlenstoffs in Xanthogenat beruhenden Methoden.[2]) Er konnte zeigen, dass beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge keine quantitative und vollständige Umwandlung in Xanthogenat erreicht wird. Eine solche wird erst erzielt, wenn man die Umsetzung bei Gegenwart einer alkoholischen Lösung eines Metallsalzes vornimmt. Am besten eignet sich hierfür das Bleiacetat. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes in 90 procentigem Alkohol mit überschüssiger alkoholischer Normal-Kalilauge und fügt zu der klaren Lösung Schwefelkohlenstoff enthaltenden Alkohol hinzu, so fällt in der Kälte ein gelber Niederschlag, dessen Farbe bald in Orange, Braunroth und schliesslich in Schwarz übergeht. Der Niederschlag ist dann Bleisulfid PbS.

Behufs Prüfung der Methode wurden 10 *cc* einer alkoholischen Schwefelkohlenstofflösung, 0,1061 *g* CS_2 enthaltend, zu einem Gemenge von 20 *cc* alkoholischer Bleiacetatlösung[3]) und 10 *cc* alkoholischer Normal-Kalilauge hinzugegeben und dann auf circa 50—60° erwärmt.

Nach circa 20 Minuten wurde der Alkohol durch Abdampfen vollständig vertrieben und der Rückstand mit Bromsalpetersäure oxydirt. Nach dem Verjagen der überschüssigen Säure wurde das Bleisulfat in essigsaurem Natrium gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt. Es wurden im Mittel 0,6422 *g* $BaSO_4$ erhalten, entsprechend 98,8 % des angewandten Schwefelkohlenstoffs.

Diese Methode wird sich wohl auch für die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Tetrachlorkohlenstoff eignen. In Anbetracht der gleich zu beschreibenden, leichter ausführbaren Methode, hat der Verfasser hierauf seine Untersuchung nicht ausgedehnt.

Im Verlaufe der oben angegebenen Versuche konnte der Verfasser constatiren, dass sich der Schwefel des Xanthogenats in der folgenden ein-

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 487 u. 510.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 462; **21**, 133.

[3]) Die 20 *cc* der Bleiacetatlösung enthielten 0,7 *g* Blei, während der angewandte Schwefelkohlenstoff 0,578 *g* Blei zur Bindung als Bleisulfid erforderte.

fachen Weise quantitativ in Schwefelsäure überführen lässt und so die Bestimmung des Xanthogenats gestattet. Zu der heissen alkalischen Lösung des Xanthogenats fügt man so lange fein gepulvertes Kaliumpermanganat, bis die siedende Lösung dauernd roth gefärbt erscheint. Mit Salzsäure und Oxalsäure wird das überschüssige Kaliumpermanganat und der ausgeschiedene Braunstein entfernt; hierauf fällt man in üblicher Weise mit Chlorbaryum. Die Gegenwart des Manganchlorürs übt keinen schädlichen Einfluss bei der Fällung des schwefelsauren Baryts aus.

Die von Liebermann und Seyewetz[1]) empfohlene Ueberführung des Schwefelkohlenstoffs mit Phenylhydrazin in phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin gestattet nach den Versuchen des Verfassers wegen der grossen Löslichkeit des Salzes in Alkohol keine quantitative Bestimmung. Mit Tetrachlorkohlenstoff treten hierbei weiter unten anzuführende Nebenreactionen auf, infolge welcher zu hohe Resultate erhalten werden.

Bei der Einwirkung von alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung auf Schwefelkohlenstoff treten folgende Umsetzungen auf.[2])

$$CS_2 + 2\,NH_3 = CS{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SNH_4}}$$

$$CS{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{SNH_4}} + 2\,NH_3 = CNSNH_4 + (NH_4)_2S.$$

Bei Gegenwart von Silberlösung werden Schwefelsilber Ag_2S und Rhodansilber $AgCNS$ erhalten. Die Bestimmung des Schwefels würde dann einen Schluss auf den angewandten Schwefelkohlenstoff ziehen lassen. Nach den Angaben des Verfassers werden jedoch nur dann annähernd quantitative Resultate erhalten, wenn man die Reaction durch Erhitzen im Einschmelzrohre ausführt.

Schmitz-Dumont gelangte dagegen zu einer rasch ausführbaren, quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs, als er an Stelle von Ammoniak Anilin anwandte. Den Reactionsverlauf geben nachstehende Gleichungen wieder.

1. $CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S.$
2. $H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O.$
3. $CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = CO(C_6H_5NH)_2 + Ag_2S.$

Die Ausführung der Bestimmung ergibt sich einfach durch Angabe des folgenden Versuches. 10 *cc* einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff, 0,1905 *g* CS_2 enthaltend, fügte man zu einem Gemisch von

1) Vergl. diese Zeitschrift 30, 518.
2) Vergl. diese Zeitschrift 38, 520.

50 *cc* alkoholischer, 5 procentiger Silbernitratlösung und 5 *cc* Anilin. Das Ganze erhitzte man in einem bedeckten Becherglase während 30 Minuten auf 50—60°.

Das abgeschiedene Schwefelsilber, welchem in Folge von Reduction etwas metallisches Silber beigemengt war, wurde durch ein kleines Filter abfiltrirt und mit etwas Alkohol und Aether gewaschen. Den trockenen Niederschlag mischte man in einem Tiegel mit der 10fachen Menge eines Gemisches von 1 Theil Natriumcarbonat und 2 Theilen Kaliumnitrat und erhielt das Ganze einige Zeit im Schmelzen. Die Schmelze wurde in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und die Schwefelsäure mit Baryumnitrat gefällt. Es wurden 1,1678 *g* $BaSO_4$ erhalten, während sich 1,1675 *g* berechnen.

Für Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff liefert diese Methode auch exacte Resultate. In als »rein« bezogenen Mustern von Tetrachlorkohlenstoff des Handels wurden bis zu 4 % Schwefelkohlenstoff gefunden.

Ist der Gehalt an Schwefelkohlenstoff nicht ungefähr bekannt, so fügt man den zu untersuchenden Präparaten das doppelte Volumen Alkohol und einen reichlichen Ueberschuss an Anilin hinzu. Man setzt nun ein gemessenes Quantum der alkoholischen Silbernitratlösung hinzu, erwärmt bis zum Absetzen des Niederschlages und fährt so lange mit dem Zusatz von Silbernitrat fort, als noch ein Niederschlag entsteht. Wesentliche Verluste an Schwefelkohlenstoff treten zwar bei dieser successiven Fällung nicht auf, zweckmässig wird man aber die Bestimmung unter directem Zusatze der nöthigen Menge von Silberlösung wiederholen.

Aus Gasen absorbirt eine mit Anilin versetzte alkoholische Silbernitratlösung den Schwefelkohlenstoff vollständig, wenn man während des Durchleitens das Reagens auf 60° C. erhält.

Zur Darstellung von reinem Tetrachlorkohlenstoff empfiehlt der Verfasser die Präparate des Handels mit alkoholischer Kalilauge auf 50—60° zu erwärmen und während $^1/_2$ Stunde gut zu schütteln. Durch Waschen mit Wasser entfernt man das Xanthogenat und unterwirft den abgetrennten Tetrachlorkohlenstoff noch 2—3mal derselben Behandlung mit Kalilauge. Durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser (500 *cc* auf 1000 *cc* CCl_4) entfernt man den Alkohol gänzlich. Man entwässert den abgeschiedenen Tetrachlorkohlenstoff mit festem Aetzkali, respective Natrium, und destillirt unter Zusatz von etwas Paraffin zum Zurückhalten der stets vorhandenen geringen Antheile an Hexachlorkohlenstoff CCl_6.

Bei der oben angegebenen Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetrachlorkohlenstoff werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, nach einigem Stehen seidenglänzende Nadeln und perlmutterglänzende Blättchen abgeschieden. Erstere erwiesen sich als salzsaures Phenylhydrazin, letztere als das basisch salzsaure Salz $(C_6H_5NH - NH_2)_2HCl$. Beide Salze gestatten, wie oben angeführt, die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs mit Phenylhydrazin nicht. Auch das Anilin ist im Stande, aus Tetrachlorkohlenstoff Chlor abzuspalten. Ein Gemisch von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff hatte in 3 Tagen lange Nadeln von salzsaurem Anilin abgeschieden.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Physikalisch - chemische Untersuchungen an Butterfett und Margarine. L. Pouret[1]) erhielt bei der Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung im Raoult'schen Apparat für Butterfett ein mittleres Moleculargewicht von 640 und für Margarinefett von 840. Die aus dem Cocosöl hergestellte, sogenannte Vegetaline gab dem Butterfett nahestehende Zahlen. Man würde hiernach 15 % Margarine in der Butter noch sicher nachweisen können.

W. Peschges[2]) weist darauf hin, dass diese Ergebnisse im Widerspruch mit unseren derzeitigen Annahmen über die chemische Zusammensetzung der beiden Fette stehen und auch den Verseifungszahlen derselben nicht entsprechen. Er bestimmte deshalb nochmals mit Hülfe von Beckmann's Apparat die Moleculargewichte in Benzollösung und fand für 3 Proben Butterfett Werthe zwischen 588 und 642, für zwei Proben Margarine 705 und 792.[3]) Den Verseifungszahlen nach hätte Butter 744, Margarine 879 zeigen müssen. Der

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **21**, 738.

[2]) Archiv d. Pharmacie **239**, 321.

[3]) Gleich stark differirende Werthe hatten auch Garelli und Carcano beobachtet (Chemiker-Zeitung **18**, R. 6).

Verfasser schliesst hieraus, dass in beiden Fällen vor dem Gefrieren bereits ein Theil des gelösten Fettes auskrystallisirt sein müsse.

Bestimmungen des Moleculargewichtes in Benzollösung aus der Siedepunkts-Erhöhung lieferten noch niedrigere Werthe. Dagegen wurden bei Verwendung von Aether als Lösungsmittel nach der Siedemethode Werthe erhalten, welche den Verseifungszahlen ziemlich gut entsprachen, zum Beispiel

	Moleculargewicht berechnet aus	
	Siedepunkt	Verseifungszahl
Butterfett	764	743
Margarine	826	845

Die Unterschiede sind nicht grösser, als sie die erheblich bequemer zu bestimmenden Köttstorfer'schen Verseifungszahlen auch zeigen.

Verhalten von Olivenöl gegen Baudouin's Reaction. Bereits in der älteren Litteratur [1]) findet man eine Reihe von Angaben verschiedener Autoren, nach welchen manche Olivenölsorten beim Schütteln mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure, die 1 % Zucker enthält, die sonst für Sesamöl charakteristische Rothfärbung zeigen.

Auch E. Dieterich [2]) fand dies bei manchen Bari-Oelen bestätigt. Zugleich ergab sich ihm die Richtigkeit einer Mittheilung von E. Carlinfanti [3]), nach welcher bei Hinzufügung des dreifachen Volumens Wasser die von Sesamöl herrührende Rothfärbung beständig bleibt, während die von Olivenöl hervorgebrachte verschwindet.

Ferreira da Silva [4]) fand später die Reaction auch bei portugiesischen Olivenölen der Provinz Douro auf. Er schreibt das Eintreten der Rothfärbung einem Bestandtheil des wässrigen Fruchtsaftes zu, der sich beim Auspressen des Fruchtfleisches dem Oele beimischt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, kann man die Baudouin'sche Reaction mit den Fettsäuren anstellen, doch hält es der Verfasser für zweckmässiger, statt des Baudouin'schen Reagens die Mischung von Toscher (Salzsäure und Pyrogallol) anzuwenden, die mit Sesamöl eine purpurrothe Färbung gibt, die gelbe Farbe des reinen Olivenöles aber nicht verändert.

---

[1]) Vergl. die Zusammenstellung in Pharm. Centralhalle **37**, 95.
[2]) Pharm. Centralhalle **37**, 395.
[3]) L'Orosi 1895, S. 87.
[4]) Rép. de Pharm. 1898, S. 61; durch Pharm. Centralhalle **39**, 195.

Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser gibt N. Kostjamin[1]) an. Dasselbe beruht auf der bekannten Reaction des Brucins. Eine frisch bereitete Lösung von 0,01 *g* Brucin in 30 *cc* Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,837 bis 1,840 lässt man aus einer Glashahnbürette unter beständigem Rühren tropfenweise in 5 *cc* des zu untersuchenden Wassers einfliessen, bis eine im Anfang rasch verschwindende Röthung bleibend eintritt, und die ganze Flüssigkeit dauernd rosenroth gefärbt wird. Dem Endpunkt geht eine gelbliche Verfärbung der ganzen Flüssigkeit voraus. Der Verfasser gibt folgende empirische Tabelle.

Verbrauchte Brucinlösung *cc*	Entsprechend Salpetersäure in 1 Liter Wasser *mg*	Verbrauchte Brucinlösung *cc*	Entsprechend Salpetersäure in 1 Liter Wasser *mg*
7,5	1	5,7	11
6,9	2	5,6	12
6,7	3	5,5	13
6,5	4	5,4	14
6,3	5	5,3	15
6,2	6	5.2	16
6,1	7	5,1	17
6,0	8	5,0	18
5,9	9	4,9	19
5,8	10	4,8	20

Wasserproben, die mehr als 20 *mg* Salpetersäure im Liter enthalten, sind entsprechend zu verdünnen.

Vergleichende Bestimmungen nach diesem und nach Schulze-Tiemann's Verfahren in Quell- und Brunnenwassern ergaben sehr gute Uebereinstimmung.

Eine weitere Versuchsreihe über den Einfluss von Verunreinigungen des Wassers auf das Resultat enthält grosse innere Widersprüche.

Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser. F. Telle[2]) dampft 500 *cc* Wasser mit 4 bis 5 *cc* Salzsäure auf etwa 10 *cc* ein, spült in ein 110 *cc*-Kölbchen, versetzt mit 10 *cc* $^1/_{10}$ Normal-

[1]) Archiv f. Hygiene 38, 372.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 165; durch Pharm. Centralhalle 39, 190.

Baryumchloridlösung und kocht auf. Darauf macht er mit kohlensäurefreiem Ammoniak schwach alkalisch und fügt 10 *cc* einer mit der Baryumchloridlösung äquivalenten Kaliumbichromatlösung hinzu, kocht von Neuem auf und füllt nach dem Erkalten zur Marke. Man giesst dann durch ein trockenes Filter, versetzt mit 5 *cc* 10 procentiger Kaliumjodidlösung und titrirt die durch den Chromsäureüberschuss in Freiheit gesetzte Jodmenge mit $^1/_5$ Normal-Thiosulfatlösung. 6 Molecüle $Na_2S_2O_3$ entsprechen 1 Molecül $K_2Cr_2O_7$.

Bei Wasser, welches viel organische Substanzen enthält, gibt man beim Eindampfen zweckmässig etwas Kaliumchlorat hinzu, muss aber dann dafür Sorge tragen, dass alles freie Chlor wieder verjagt wird.

C. Hartleb[1]) vereinfacht diese Methode, indem er den Baryumchloridüberschuss direct mit Kaliumbichromatlösung zurücktitrirt. Zur Erkennung des Endpunktes dient eine Tüpfelreaction mit Silbernitrat als Indicator auf einer weissen Porzellanplatte. Sobald man hierbei einen deutlichen Niederschlag von schwach gelber Farbe erhält, ist der Endpunkt erreicht. Die Kaliumbichromatlösung wird auch in dieser Weise auf die Baryumchloridlösung eingestellt. Der Verfasser benutzt 100 *cc* Wasser, ohne dasselbe einzudampfen.

Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit. K. B. Lehmann und Chr. Nussbaum[2]) hatten früher, gelegentlich ihrer eingehenden Studien über das Verhalten des Kalkmörtels, insbesondere über das Trocknen desselben im Putz und in den Mauerfugen, folgende Untersuchungsmethoden angewendet. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit brachten sie 1,5 bis 2 *g* zerdrückte Mörtelmasse in ein Kupferschiffchen, setzten dieses in ein Glasrohr und erhitzen dasselbe unter Durchleiten von trockner, kohlensäurefreier Luft in einem Luftbade $1^1/_2$—2 Stunden auf 105—110° C. Der Gewichtsverlust des Schiffchens entsprach der Feuchtigkeit. Nach dem Wägen wurde das Schiffchen in das Glasrohr, das zuvor sorgfältig von jeder Spur Beschlag gereinigt worden war, zurückgebracht und in diesem in einem schwefelsäuretrocknen Luftstrome $1^1/_4$ bis $1^3/_4$ Stunden lang stark geglüht. Die Gewichtszunahme eines vorgelegten, mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Geissler-schen Dreikugelapparates ergibt alsdann das Hydratwasser des Mörtels. Schliesslich wurde in einer besonders abgewogenen Probe der

---

1) Pharm. Zeitung 1901, S. 501; durch Pharm. Centralhalle **42**, 585.

2) Archiv f. Hygiene **9**, 139 u. 223.

Glühverlust bestimmt; die Differenz desselben gegen die Summe von Feuchtigkeit und Hydratwasser ergab den Gehalt an Kohlensäure. Eine Vereinigung der Kohlensäurebestimmung mit der Ermittelung des Hydratwassers, etwa durch Vorlegen eines Absorptionsgefässes mit Natronlauge, erwies sich als unzweckmässig.

R. Emmerich[1]) hat später die Methode der Feuchtigkeitsbestimmung dahin modificirt, dass er mittelst einer 1 *qdm* fassenden Stanze eine Mörtelprobe entnimmt und von dieser 120 bis 200 *g* im Vacuum bei 100° trocknet. Es kann so nicht nur Feinmörtel untersucht werden, sondern auch grober Mörtel mit den darin enthaltenen Steinen.

G. Markl[2]) wendet gegen diese Methoden ein, dass sie zu complicirt seien, um bei der Beurtheilung eines Neubaues behufs Ertheilung des Bewohnungs-Consenses zu Grunde gelegt zu werden. Er arbeitete deshalb ein Verfahren zur Feuchtigkeitsbestimmung aus, das an Ort und Stelle rasch durchführbar ist. Dasselbe beruht auf dem Princip, das freie Wasser des Mörtels mit hochgradigem Alkohol aufzunehmen und die Zunahme des Alkohols an Wasser araeometrisch zu bestimmen.

10 bis 50 *g* Mörtel werden auf einer Tarirwage gewogen und in einer trockenen Flasche mit Gummi- oder Glasstopfen mit 150 *cc* Alkohol von genau bestimmtem specifischem Gewicht tüchtig geschüttelt; dann wird durch ein getrocknetes Faltenfilter filtrirt. Im Filtrat bestimmt man erneut das specifische Gewicht mit Hülfe besonderer, mit Thermometer versehener, feiner Alkoholometer[3]), die eine Theilung in $^1/_{10}$ Gewichtsprocente aufweisen und mit der Lupe $^1/_5$ bis $^1/_3$ Theilstrich zu schätzen gestatten. Wird beispielsweise bei einer Mörtelprobe von 25 *g* der Alkoholgehalt um 0,1 Gewichtsprocent niedriger gefunden als zuvor, so haben 100 *g* Alkohol dem Mörtel . 0,1 *g*. 150 *cc* = 120 *g* also 0,12 *g* Wasser entzogen. Der Mörtel enthielt also $\frac{0{,}12 \times 100}{2{,}5} = 0{,}48\,\%$ Wasser.

Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate stimmen mit den gewichtsanalytischen gut überein; die Differenzen betragen 0,1 bis 0,4 %. Sie sind meist etwas zu hoch, was von einer Aufnahme geringer Mengen von Salzen durch den Alkohol herrührt.

[1]) Münchener medic. Wochenschr. **39**, 304; Chem. Centralblatt **63**. II, 98.
[2]) Archiv f. Hygiene **34**, S. 87.
[3]) Von Kappeller in Wien oder Greiner in München.

G. de Rossi[1]) versuchte, diese Methode den Zwecken der Praxis entsprechend noch zu vereinfachen und zugleich die Fehlerquellen der araeometrischen Bestimmung zu vermeiden. Man kann für die Bewilligung des Bewohnungsconsenses die exacte Bestimmung der im Mörtel enthaltenen Wassermenge unterlassen und sich mit der Erkenntniss begnügen, ob sie nicht über eine bestimmte, für passend gehaltene Grenze (1,50 °/₀) hinausgeht. Zu diesem Zwecke hat der Verfasser statt des Alkoholometers zwei Glasschwimmer benutzt, die bei 15° C. den specifischen Gewichten des Alkohols von 98,8 und 98,1 entsprechen. Uebergiesst man 20 *g* Mörtel mit 40,5 *cc* Alkohol vom specifischen Gewicht des ersten Schwimmers, so ist sein Wassergehalt unter 1,50 °/₀, wenn alsdann der zweite Schwimmer bei 15° C. noch untersinkt. Die Filtration, wie überhaupt die ganze Untersuchung nimmt der Verfasser in einem besonderen, im Original näher beschriebenen kleinen Apparat vor.

F. Ballner[2]) hat bei der Durchführung der Methode von Markl namentlich Schwierigkeiten bei der Filtration gefunden, die übrigens auch G. de Rossi erwähnt. Er zieht es desshalb vor, 15 bis 25 *g* Mörtel über Phosphorpentoxyd im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Er verwendet etwa 20 *g* Phosphorpentoxyd, das sich in einem Uhrglase über dem Mörtel befindet. Die Trockendauer ist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 24 bis 48 Stunden. Im Vergleich mit Lehmann's und Nussbaum's Methode erhält man meist 0,2, zuweilen bis 0,4 °/₀ Wasser zu wenig.

G. Markl[3]) beschrieb schliesslich einen einfachen Apparat, mit dessen Hülfe er die gegen seine Methode gerichteten Einwände zu entkräften hofft. Er besteht im wesentlichen aus einem gläsernen Wasserbad, in welchem zwei kleine Aräometercylinder stecken. In ihnen bestimmt man das specifische Gewicht des gebrauchten und dasjenige einer frischen Probe ungebrauchten Alkohols neben einander bei der gleichen, im übrigen gleichgiltigen Temperatur. Ein Trübelaufen beim Filtriren vermeidet man, indem man die gesammte Mörtelmenge mit dem Alkohol zusammen auf das Filter bringt.

[1]) Archiv f. Hygiene **37**, 271.
[2]) Archiv f. Hygiene **37**, 310.
[3]) Archiv f. Hygiene **38**, 367.

2. Auf Pharmacie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Ueber die Reactionen des Coniins und Nicotins berichtet M. H. Melzer.[1]) Nach den Wahrnehmungen des Verfassers wirkt Schwefelkohlenstoff auf Coniin unter grosser Wärmeentwickelung ein, unter Verdickung und intensiver Gelbfärbung des Reactionsgemisches. Zum Nachweise des Coniins verfährt Melzer in folgender Weise: Man bringt zu der alkoholischen Lösung des Alkaloides einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, lässt etwas stehen und fügt alsdann einige Tropfen Kupfersulfatlösung (1:200) zu; je nach der Concentration entsteht ein Niederschlag oder eine von gelb bis dunkelbraun gehende Färbung. Verwendet man unter denselben Verhältnissen Eisenchloridlösung (1 $^0/_0$), so entsteht eine tief braune Färbung. Bei der Behandlung von Nicotin in der gleichen Weise entsteht eine gelbliche, viel weniger intensive Färbung. Mit Kupfersulfat erhält man eine braune Färbung. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, so geht die Färbung in diesen über und die Reactionsflüssigkeit entfärbt sich; die Reactionsgrenze liegt bei einer Verdünnung von 1:10000.

Zur Identificirung des Nicotins benutzt Melzer auch das Verhalten dieses Alkaloides gegen Epichlorhydrin; beide Körper verbinden sich bei 120 bis 130°. In concentrirten Lösungen tritt häufig eine sehr heftige Reaction unter Bildung von stark braunroth gefärbten Basen auf. Zur Erkennung des Nicotins löst man einen Tropfen des Alkaloides in 2 bis 3 *cc* Epichlorhydrin und erhitzt zum Sieden; bei Gegenwart von Nicotin entsteht eine deutliche Rothfärbung. Coniin gibt unter diesen Umständen keine Reaction.

Eine sehr empfindliche Reaction auf Pental (Trimethyläthylen) theilt Denigès[2]) mit. Der Verfasser gründet sein Verfahren auf das Verhalten der Methylenkohlenwasserstoffe gegen Quecksilbersulfat. Zur Ausführung des Versuches löst man 5 *g* Quecksilberoxyd in einer Mischung aus 20 *cc* Schwefelsäure und 100 *cc* Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt dann den Kohlenwasserstoff zu. Reines Pental gibt einen gelben Niederschlag; enthält das Präparat Amylalkohol, so verschwindet dieser Niederschlag und es entsteht ein anfangs weisser, bald grau werdender.

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 65.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **52**, 795.

Ueber ein neues Verfälschungsmittel des Bergamottöles berichtet Salvatore Galli[1]. Die frühere Verfälschung des Bergamottöles mittelst Terpentinöls lässt sich durch die Bestimmung der Estermenge leicht nachweisen. Man benutzt deshalb jetzt ein Terpentinöl, welches mit gasförmiger Salzsäure gesättigt worden ist; man soll von einem so behandelten Terpentinöle 5 bis 10 % zusetzen können ohne auffallende Veränderungen der chemischen und physikalischen Constanten des Bergamottöles herbeizuführen. Zum Nachweise des erwähnten Verfälschungsmittels schlägt der Verfasser folgendes Verfahren vor: Einige Gramme des verdächtigen Bergamottöles kocht man in einer Platinschale mit alkoholischer Kalilauge, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist. Den Rückstand löst man nach dem Veraschen in Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit Silbernitrat auf Chlor.

Ueber die Untersuchung von Verbandstoffen. Im Anschluss an meinen Bericht über die Untersuchung von Jodoform- und Jodverbandstoffen[2]) referire ich im Nachfolgenden über die Methoden zur Untersuchung einiger anderer Verbandstoffe.

Ueber die Prüfung von Verbandstoffen auf den Gehalt an wirksamen Körpern berichtet G. Schacherl[3]. Bei der Bedeutung, welche die Verbandstoffe beanspruchen, und in Rücksicht darauf, dass sie fast nur im Grossbetriebe dargestellt werden, hält es der Verfasser für wünschenswerth, einheitliche Methoden betreffs der Gehaltsbestimmung dieser Präparate festzulegen und andererseits auch übereinstimmende Vorschriften für ihre Herstellung in die Pharmakopoeen aufzunehmen. Bei der Wahl der Prüfungsmethoden gibt der Verfasser überall der Titration den Vorzug, wo dieselbe leicht ausführbar und die Titerflüssigkeit beständig ist. Betreffs eines etwa zu verwendenden Bindemittels bei der Darstellung der Verbandstoffe hält es Schacherl für durchaus nöthig, die Art und Menge desselben gesetzlich zu fixiren und nicht dem Belieben der Fabrikanten zu überlassen, weil jedes Fixationsmittel die Aufsaugungsfähigkeit des betreffenden Verbandstoffes beeinträchtigt, gegebenen Falles auch eine Zersetzung des wirksamen Körpers bedingen kann. Auf die Angaben Schacherls hinsichtlich der einzelnen Verbandstoffe komme ich bei deren Einzelbesprechung zurück.

---

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 1275.
2) Diese Zeitschrift **41**, 260.
3) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **52**, 648.

Die Ausführungen von Schacherl über die Bestimmung des Quecksilbers in Sublimatverbandstoffen enthalten nichts Neues, sondern decken sich im wesentlichen mit dem, was in dieser Zeitschrift **30**, 92 und 246 angegeben ist; die über Jodoformverbandstoffe sind bereits auf Seite 260 dieses Bandes berücksichtigt.

Zur Bestimmung von Carbolsäure in Verbandstoffen empfiehlt Schacherl die Methode von Koppeschaar, und zwar unter Verwendung der Kaliumbromatlösung der Pharmakopoea hungarica, welche eine Lösung von 2,78 *g* des Salzes im Liter aufgenommen hat. Diese Lösung enthält $^1/_{60}$ Molecül Kaliumbromat und gibt mit der nöthigen Menge Bromkalium und Salzsäure eine Mischung, welche $^1/_{10}$ Aequivalent freies Brom enthält. Zur Ausführung der Bestimmung übergiesst man 5 *g* des Verbandstoffes in einem Kolben von 250 *cc* Inhalt mit 200 *cc* heissem Wasser, erwärmt einige Zeit auf 50 bis 60° und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf. Von dieser Lösung bringt man bei 5 procentiger Waare 50 *cc*, bei 10 procentiger 25 *cc* in einen mit Glasstopfen versehenen Kolben, fügt 50 *cc* der oben besprochenen Kaliumbromatlösung, etwa 1 *g* Bromkalium, sowie 10 *cc* concentrirte Salzsäure zu und lässt das verschlossene Gefäss 15 Minuten stehen; nach Zusatz von etwa 1 *g* Jodkalium titrirt man das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Thiosulfatlösung zieht man von der angewandten Menge der Kaliumbromatlösung ab und erhält durch Multiplication der Differenz mit 0,001563 die Menge des Phenols.

Nach J. C. Tresh[1]) führt man die Bestimmung des Phenols in der Carbolgaze in folgender Weise aus: Man bringt 20 *g* des Verbandstoffs in einen Kolben von 700 *cc* Inhalt, fügt 500 *cc* Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, sowie einige Stückchen Zink hinzu und destillirt 300 *cc* ab. Die gesammte Phenolmenge geht in das Destillat über und kann in bekannter Weise bestimmt werden. Ein Gehalt der Gaze an Harz hat auf das Ergebniss keinen Einfluss.

Zur Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen empfehlen H. Beckurts und Danert[2]) das folgende Verfahren: 5 *g* Borsäurewatte oder zerschnittene Borsäuregaze werden in einem Kolben von 500 *cc* Inhalt durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 *cc* eines Gemisches von

---

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 1274.

2) Pharm. Centralhalle [illegible]**8**, 202.

1 Theil Glycerin und 19 Theilen Wasser ausgezogen, und die Mischung wird später mit der gleichen Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt. 100 *cc* der klar abgehobenen Lösung werden mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Zusatz von Glycerin und Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Die Anzahl Cubikcentimeter Natronlauge, mit 0,0062 multiplicirt ergibt die Menge der in 1 *g* des Verbandstoffes vorhandenen Borsäure.

Ob eine genügende Glycerinmenge zugesetzt ist, lässt sich da durch ermitteln, dass man prüft, ob erneuter Glycerinzusatz die Phenolphtaleïnreaction mit freier Lauge zum Verschwinden bringt; bleibt die Farbe bestehen, so ist genügend Glycerin vorhanden. Die Verfasser erhielten bei der Gehaltsbestimmung einer 10procentigen Borsäurewatte, unter Zufügung von 34 bis 40 *cc* Glycerin, constante Zahlen. Schacherl empfiehlt eine fast identische Arbeitsweise.

Zur Werthbestimmung der Dermatolgaze liefert Firbas[1]) einen Beitrag. Das basisch gallussaure Wismuth hat nach den Untersuchungen des Verfassers, zu welchen Präparate von verschiedener Provenienz benutzt wurden, einen durchschnittlichen Gehalt von 55 $^0/_0$ Wismuthoxyd. Die Bestimmung des Dermatols in der Dermatolgaze gestaltet sich demnach ganz einfach, indem man nur den Verbandstoff zu veraschen und die gewogene Asche nach Abzug von 0,11 $^0/_0$, welche aus dem hydrophilen Gewebe stammen, auf Dermatol umzurechnen hat. In zweifelhaften Fällen ist es nöthig, eine quantitative Werthbestimmung in dem Glührückstande auszuführen. Zu diesem Zwecke empfiehlt der Verfasser, den Glührückstand der Dermatolgaze in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit concentrirter Essigsäure im Ueberschuss zu versetzen und eine normale Lösung von oxalsaurem Kali in geringem Ueberschuss zuzufügen. Am zweckmässigsten bewirkt man die Fällung des Wismuthdoppelsalzes ($BiK(C_2O_4)_2$) in einem Maasskolben, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theile des Filtrates mittelst Kaliumpermanganats den Ueberschuss an Oxalsäure.

Ueber basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen macht Karl Seubert[2]) Mittheilung.

---

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **52**, 791.

[3]) Archiv d. Pharmacie **229**, 316.

Fr. H. Heuston und Ch. R. Tichborne[1]) haben die mit Zinksulfit imprägnirte Gaze als einen Verbandstoff empfohlen, der neben stark antiseptischen Eigenschaften noch den Vorzug relativer Unschädlichkeit und geringer Reizwirkung, sowie völliger Geruchlosigkeit haben soll.

Da in der chemischen Litteratur die Angaben über Zinksulfit sich ausschliesslich auf das normale Salz $ZnSO_3$ beziehen, so hat Seubert zunächst die Darstellung und die Eigenschaften der basischen Zinksulfite studirt; die Resultate der eingehenden Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Werden Zinksulfat und Natriumsulfit in molecularem Verhältniss in concentrirter normaler Lösung in der Kälte zusammengebracht, so fällt nach etwa 15 bis 20 Minuten das normale Zinksulfit, $ZnSO_3 . 2H_2O$ (vielleicht auch $2^1/_2 H_2O$) aus. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei sehr niederer Temperatur aus einem Gemisch der verdünnten (zehntelnormalen) Lösungen der beiden Salze in Krystallkörnern aus, jedoch erst nach längerer Zeit.

2. Werden die concentrirten (normalen) Lösungen der beiden Salze heiss zusammengegossen, so fällt nach wenigen Augenblicken ein dichter Niederschlag eines basischen Salzes aus, welches annähernd der Formel $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ (genauer $8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$) entspricht.

3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfit in verdünnter (zehntelnormaler) Lösung bei mittlerer Temperatur oder in der Wärme, beim Erhitzen verdünnter Zinksulfitlösungen für sich oder beim Verdünnen concentrirter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag des basischen Zinksulfits $2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$ (genauer $5ZnSO_3 . 8Zn(OH)_2$) das dem gewöhnlichen basischen Zinkcarbonat $2ZnCO_3 . 3Zn(OH)_2$ entspricht. In das gleiche basische Salz werden das normale und das einfach basische Zinksulfit beim andauernden Kochen mit Wasser übergeführt.

Die Zinksulfitgaze kann je nach der Bereitungsweise die eine oder die andere der oben besprochenen Verbindungen enthalten. Welches dieser Salze in einer fertigen Gaze vorhanden ist, lässt sich natürlich nur durch die Bestimmung der schwefligen Säure und des Zinks entscheiden. Für die meisten Zwecke genügt es aber nach Seubert, die

[1]) Brit. Medical Journ. 1890, No. 1558, S. 1063.

Menge der schwefligen Säure in dem Verbandstoffe zu bestimmen. Zu diesem Zweck übergiesst man die in fingerlange Streifen zerschnittene Probe in einem Becherglase mit 200 bis 250 *cc* Wasser, fügt einige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure zu und titrirt mit Zehntel-Normal-jodlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator.

Zur Werthbestimmung von Salolverbandstoffen gibt Barthel[1]) folgendes Verfahren an: 4 *g* des Verbandstoffes erhitzt man mit 100 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge drei Stunden lang. Von der erkalteten Flüssigkeit versetzt man 25 *cc* mit 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure und einem Indicator und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge mit 0,0214 $\times$ 100 multiplicirt ergibt den Procentgehalt des Verbandstoffes an Salol. Liegen Kresalolverbandstoffe vor, so muss man mit 0,0228 multipliciren.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **36**, 426.

Ueber den Einfluss der Fütterung von Rohrzucker und Stärkesyrup auf die Beschaffenheit des Honigs.

Von

Dr. von Raumer.

Bereits im Jahre 1895 wurden auf meine Veranlassung hin seitens der Leitung des mittelfränkischen Bienenmuseums, an dessen Spitze Herr Professor Dr. Fleischmann in Erlangen steht, Versuche angestellt, durch welche der Einfluss der Fütterung von Rohrzucker- und Stärkesyrup-Mischungen auf die Zusammensetzung des gesammelten Honigs einerseits, andererseits aber auf das Befinden und die Entwickelung des Bienenvolkes constatirt werden sollte. Es war meine Absicht, aus den hierbei gewonnenen Resultaten zu erforschen, in wie weit das Ferment des Bienen-Honigmagens auf Rohrzucker und Dextrine invertirend, respective hydrolysirend zu wirken vermag. Zugleich sollte festgestellt werden, ob eine längere Fütterung mit dextrinreichen Kohlenhydraten von den Bienen ohne Schädigung ertragen wird, eine Frage, die bisher von den Praktikern verneint wurde.

Zu diesem Zwecke wurden vier Fütterungen an ein Bienenvolk in grösseren Intervallen verabreicht, und hierbei wurden folgende Mengen Zucker und Syrup verfüttert:

I. Fütterung		II. Fütterung		III. Fütterung		IV. Fütterung	
Capillarsyrup	Candiszucker	Capillarsyrup	Candiszucker	Capillarsyrup	Candiszucker	Capillarsyrup	Candiszucker
200 g	800 g	600 g	1400 g	1000 g	1000 g	1500 g	500 g
zu zwei Liter gelöst		zu vier Liter gelöst		zu vier Liter gelöst		zu vier Liter gelöst	

Zu meinem Bedauern erfuhr ich nach Fertigstellung der Analysen, dass das Einsammeln und Abliefern des bei den Fütterungen gewonnenen Honigs nicht correct ausgeführt wurde. Es wurde mir nämlich von jeder Fütterung nur ein Theil des gewonnenen Honigs in das Laboratorium gesandt und zwar keine Durchschnittsprobe, sondern nur ein Theil der Waben. Es konnten demnach keine quantitativen Berechnungen des Verhältnisses von Dextrin und Rohrzucker zu der gefütterten Masse einerseits und zu der Masse des gewonnenen Honigs andererseits angestellt werden. Die nachfolgenden Analysen haben daher nur in so weit Interesse, als die Honige einerseits zum Theil bei der von Professor Beckmann veröffentlichten Arbeit[1]) verwendet wurden, andererseits eine Prüfung der verschiedenen Untersuchungsmethoden bei der Analyse vorgenommen wurde.

Tabelle I.

Honige der ersten Fütterung.

Auf 100 *g* Honig berechnet:		I. Fütterung	II. Fütterung	III. Fütterung	IV. Fütterung
Trockensubstanz		72,75 %	80,92 %	86,86 %	71,65 %
Zucker	direct	64,80 „	58,76 „	70,01 „	63,00 „
	invertirt	67,16 „	75,12 „	76.16 „	62,70 „
Rohrzucker		2,24 „	15,54 „	5,84 „	0 „
Polarisation im 200 *mm* Rohr	direct	+ 6,0°	+ 33,3°	+ 37.3°	+ 22,0°
	invertirt	— 1,3°	+ 4,6°	+ 28,0°	— 22,2°
Polarisation nach der Vergährung im 200 *mm* Rohr		+ 4,5°	+ 15,0°	+ 15,2°	—
Dextrin nach der Vergährung, mit Presshefe vergohren		1,43 %	4,58 %	4,50 %	1,77 %
Gesammtzucker + Dextrin		68,47 „	78,88 „	80,35 „	64,47 „
Sogen. Nichtzucker = vergährbare Dextrine + Nichtzucker		4,28 „	2,04 „	6,51 „	7,18 „
1 *g* Dextrin dreht (200 *mm* Rohr)		+ 3,16°	+ 3,27°	+ 3.37°	—
αD bei 17° in 1 procentiger Lösung		+ 157,3°	+ 162,8°	+ 167,8°	—

Beckmann verwendete bei seiner Dextrinfällung mit Barytlauge und Methylalkohol die Honige No. 2 und No. 4, bei welchen 600 *g*

[1]) Diese Zeitschrift 35, 263.

Stärkesyrup und 1400 *g* Candiszucker, respective 1500 *g* Syrup und 500 *g* Candiszucker verfüttert worden waren. Beckmann beobachtete nun bei der stärkeren Syrupfütterung normales Verhalten des Honigs, bei der geringeren Syrupfütterung stärkere Fällung.

Da die vollständigen Analysen der Honige damals noch nicht vorlagen, ist dieses Resultat ein glänzender Beweis für die Sicherheit der Beckmann'schen Reaction. In der That stellte es sich nachher heraus, dass der Honig von der stärkeren Syrupfütterung nur 1,7 % nicht vergährbares Dextrin enthielt, während der erstere Honig 4,5 % dieses Dextrines hatte.

Beckmann spricht sich aus, wie folgt: »dass in diesem Versuche, trotz des Verfütterns von relativ weniger Syrup, die Menge der Abscheidung sich vermehrt hat, erscheint auffällig, hat aber vielleicht in der Art der Verfütterung seinen Grund«.

Die vollständige Analyse hat diese Vermuthung bestätigt. Dadurch, dass nicht Durchschnitts- sondern Theilproben abgeliefert wurden, hatte sich das Verhältniss von Dextrin und Zucker zu dem in den Fütterungen gegebenen vollständig verschoben. Auffallend ist nun, dass der Gehalt an vergährbaren Dextrinen ein solch' geringer ist. Die Differenz zwischen dem ursprünglich gefundenen Zucker, gewichtsanalytisch, + Dextrin und der Trockensubstanz schwankt nur zwischen 2,0 und 7,18 %. Bei No. III wurde der vergohrene Zucker auch aus dem gewonnenen Alkohol bestimmt, und es ergibt sich hier, gegenüber dem mit Fehling'scher Lösung bestimmten, nur eine Differenz von 2,7 %, während ich bei meinen früheren Analysen dextrinreicher Honige durch die Alkoholbestimmung ein Plus von Zucker gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung von 2,0 bis 13,8 % berechnete, und bei der Analyse des Honigthaus 10,7 % Zucker durch Vergährung mehr gefunden wurden. Ich werde auf diese Verhältnisse später, bei Versuchen mit Stärkesyrup, wieder zurückkommen.

Die Honige der II., III. und IV. Fütterung wurden auch nach der Fällungsmethode von König und Karsch[1]) behandelt.

---

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 1.

Tabelle II.
Honig mit Alkohol gefällt.

	a) nach König und Karsch		b) modificirt			
	II. Fütterung		III. Fütterung		IV. Fütterung	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Polarisation alkoholischer Lösung im 200 *mm* Rohr	—0,83°	—2,23°	— 0,5°	— 4,8°	— 3,7°	— 9,6°
Polarisation der Dextrinfällung im 200 *mm* Rohr	+ 9,3°	+ 3,3°	+ 11,7°	+ 7,1°	— 1,0°	— 0,4°

Diese Untersuchungsmethode wurde einerseits direct nach der Vorschrift von König ausgeführt, die Resultate wurden jedoch nicht weiter auf ursprünglichen Honig berechnet, andererseits wurde die Methode modificirt, indem der Niederschlag nochmals gelöst und wieder gefällt wurde. Nach beiden Verfahren findet, wie auch von Anderen constatirt ist, eine vollständige Trennung der Dextrine von Zucker nicht statt, es gehen vielmehr bedeutende Mengen Zucker in wechselndem Verhältniss in den Niederschlag.

Nach König werden 40 *g* Honig zu 40 *cc* mit Wasser gelöst, davon 20 *cc* in einen 250 *cc* Kolben gebracht und unter langsamem Zutröpfeln und Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Bei zeitweiligem Umschütteln bleibt die Lösung 2 bis 5 Tage stehen. Die alkoholische Lösung wurde durch ein kleines Filter gegossen, der Rückstand von 100 *cc* derselben nach Verjagen des Alkohols in 50 *cc* Wasser gelöst und nach dem Entfärben mit Kohle polarisirt. Die Polarisation wurde im 200 *mm* Rohr ausgeführt und nicht weiter auf ursprünglichen Honig umgerechnet.

Der mit absolutem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde ebenfalls mit Wasser zu 50 *cc* gelöst, entfärbt und polarisirt.

Bei der zweiten modificirten Fällung (b) wurden 20 *g* Honig mit Wasser zu 20 *cc* gelöst und behufs Ausfällung zu 150 *cc* mit absolutem Alkohol aufgefüllt. Nach zwei Tagen wurde der Alkohol abfiltrirt, der Niederschlag zweimal mit absolutem Alkohol nachgewaschen und dann in 5 *cc* Wasser gelöst. Der so gelöste Niederschlag wurde mit 100 *cc* Alkohol von Neuem gefällt, und die alkoholische Lösung wieder nach zwei Tagen abfiltrirt. Die alkoholischen Lösungen wurden sodann vereinigt, der

Alkohol verjagt, und der alkohollösliche Theil, sowie der Niederschlag in je 50 *cc* Wasser gelöst und polarisirt. Die Drehung wurde auch hier nicht weiter auf ursprünglichen Honig umgerechnet, sondern direct angegeben (200 *mm* Rohr). Bei der Behandlung nach König und Karsch zeigte der im Alkohol lösliche Theil namhafte Linksdrehung, während die Fällung bei II und III rechts, bei IV ebenfalls links drehte. Die Honige würden hiernach nicht zu beanstanden sein.

Die modificirte Fällung ergab jedoch für III eine stark rechtsdrehende Alkohollösung, während bei II und IV die Alkohollösung stark links, die Fällung 3,3° und 1,0° rechts drehte. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass bei III der Rohrzucker mit in Lösung ging, während bei IV kein Rohrzucker vorhanden war. Bei II ist dieses Resultat nur durch Inversion des Rohrzuckers erklärlich.

Diese Fällungen geben somit rein unberechenbare Resultate, da bald mehr bald weniger des Invert- und Rohrzuckers, sowie der Dextrose und Dextrine in Lösung und in Fällung gehen, bald mehr bald weniger des Rohrzuckers durch das Eindampfen der immerhin schwach sauren Honiglösungen invertirt wird, und können daher auch keine sicheren Anhaltspunkte zu einer Beurtheilung liefern.

Zur Constatirung der Dialysirbarkeit der nach der Vergährung zurückgebliebenen Dextrine wurden die Vergährungsrückstände I und III einer mehrstündigen Dialyse unterworfen. Aus der Tabelle geht hervor, dass diese Rückstände gar nicht oder nur in Spuren den Dialysator passirten. Die Polarisation hatte nach der Dialyse kaum merklich abgenommen. Es lagen hier also hochmoleculare Dextrine vor, welche sowohl der Vergährung als der Dialyse Widerstand leisteten.

Tabelle III.

Dialyse des Vergährungsrückstandes.

	I. Fütterung	III. Fütterung
Polarisation nach der Vergährung	+ 4,5°	+ 15,2°
Polarisation nach der Vergährung und Dialyse	+ 4,4°	+ 14,3°

Da diese Fütterungen in Folge der ungeeigneten Art der Entnahme des Honigs keinen sicheren Schluss zuliessen, welchen Einfluss der Bienenmagen auf die gefütterte Substanz ausübte, wurde eine weitere Fütterung veranlasst, bei welcher der gesammte Honig geschleudert

und in zwei Gläsern dem Laboratorium abgeliefert wurde. Es wurden bei dieser Fütterung eine Mischung von 2530 *g* Stärkesyrup mit 1000 *g* Rohrzucker, zu circa $4^1/_3$ *l* gelöst, verwendet. Von dieser Lösung wurden 2 *l* an ein Bienenvolk verfüttert.

Die verfütterte Lösung enthielt (2 *l*) 1358 *g* Trockensubstanz, darin 348 *g* Dextrosezucker, 456 *g* Rohrzucker und 532 *g* Dextrin. Das Dextrin wurde direct im Stärkesyrup bestimmt und auf die Mischung berechnet, da durch Bestimmung des Dextrins im Gemische nach der Vergährung, in Folge der theilweisen Vergährbarbeit der Dextrine, unrichtige Zahlen erhalten würden, während eine directe Dextrinverzuckerung durch Kochen des Gemisches mit Salzsäure bei Gegenwart von Lävulose nicht zulässig war.

Der Honig war in zwei Gläsern enthalten, I zu 590 *g* Inhalt, II zu 1734 *g* Inhalt. Der Inhalt wurde gesondert analysirt, zeigte sich aber von ziemlich gleicher Beschaffenheit.

Tabelle IV.
Honig der letzten Fütterung.

	Glas I	Glas II	Glas I	Glas II	2 Liter der verfütterten Lösung Stärkesyrup + Rohrzucker enthalten
	100 *g* Honig enthalten	100 *g* Honig enthalten	590 *g* Honig enthalten	1734 *g* Honig enthalten	
Trockensubstanz . . .	80,8 *g*	80,17 *g*	476,72 *g*	1390,14 *g*	1358 *g*
Wasser	19,2 „	19,83 „	113,28 „	343,85 „	—
Asche	0,299 *g*	0,220 *g*	1,75 „	3,81 „	—
Acidität in *cc* N.-Lauge	4,6 *cc*	4,4 *cc*	—	—	—
Zucker . direct . .	65,00 *g*	64,56 *g*	383,50 „	1119,47 „	348 *g* Dextrose
Zucker . invertirt .	65,96 „	65,28 „	—	—	—
Rohrzucker	0,91 „	0,67 „	5,36 „	11,61 „	456 *g*
Dextrin nach der Vergährung	10,10 „	10,98 „	59,59 „	190,39 „	532 *g* direct aus dem Stärkesyrup berechnet.
Polarisation in 10 procentiger Lösung, 200 *mm* Rohr 20° C. direct .	+ 5,7°	+ 6,03°	—	—	—
Polarisation in 10 procentiger Lösung, 200 *mm* Rohr 20° C. invertirt	+ 5,4°	+ 5,75°	—	—	—
Summa der Trockensubstanzen . . .	76,30	76,41	450,20 „	1325,28 „	—

	Der gesammte Honig enthielt *g*	Die gefütterte Lösung enthielt *g*
Gesammtzucker	1519,94	804
Rohrzucker	16,97	456
Dextrin	249,98	532
Gesammtkohlenhydrate . . .	1769,92	1336

Die Summe der gefütterten Kohlenhydrate, Dextrin, Rohrzucker und Dextrose betrug 1336 *g*, der eingesammelte Honig enthielt 1769,92 *g* Kohlenhydrate. Während von 456 *g* gefüttertem Rohrzucker sich im Honige nur mehr 16,9 *g* fanden, haben sich von den 532 *g* gefütterten Dextrins 249,98 *g* erhalten. Zieht man hierbei in Betracht, dass wohl beim Schleudern solch' geringer Honigmengen beträchtliche Verluste durch Verschmieren entstehen, dass andererseits die Bienen doch einen wesentlichen Theil des Honigs zur eigenen Nahrung verbrauchten, so lässt sich nur ein allgemeiner Schluss aus diesen Resultaten ziehen. Auffallend ist der Umstand, dass nur so geringe Mengen Rohrzucker uninvertirt blieben, während doch bei den früheren Fütterungen theilweise weit grössere Mengen, bis zu 15 $^0/_0$ Rohrzucker, in den Honig übergingen.

Der Dextringehalt ist ein immerhin ansehnlicher, zumal wenn man annimmt, dass ein Theil des Honigs beim Schleudern, ein erheblicher auch durch Ernährung der Bienen in Verlust ging. Auffallend ist jedoch auch hier, dass von dem vorhandenen Dextrin so wenig vergährbar ist. Die Summe des direct gefundenen Zuckers + Dextrin nach der Vergährung beträgt für No. 1. 76,06 $^0/_0$, für No. 2. 76,26 $^0/_0$, während die Gesammttrockensubstanz 80,8 $^0/_0$, respective 80,17 $^0/_0$, ergab. Es bleibt somit nur ein Rest von 4,7 und 3,9 $^0/_0$. Von diesem Reste ist der Aschengehalt, sowie der Gehalt an Stickstoffsubstanzen, noch in Abzu bringen, so dass nach früheren Analogieen nur etwa 1,5 bis 2,5 $^0/_0$ vergährbare Dextrine in Betracht kämen. Auch der Unterschied in der Vergährung durch Bierhefe und Presshefe ist kein grosser und beträgt für I nur 3,3 $^0/_0$, für II nur 1,3 $^0/_0$. Von den Dextrinen des Stärkesyrups sind nun nach einer später angeführten Analyse auf 10 Dextrin 3,8 vergährbar, es würde somit durch den Bienenmagen ein grosser Theil des Fehling'sche Lösung nicht reducirenden, aber vergährbaren Dextrins in Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker

verwandelt worden sein, da nur hierdurch sich der Rückgang des gefundenen Dextrins im Allgemeinen, speciell aber des vergährbaren Dextrines und des Verhältnisses von vergährbarem zu unvergährbarem Dextrin erklären lässt.

Tabelle V.
Vergährungsversuche mit dem Honige der letzten Fütterung.

	Honig I			Honig II		
	Mit Presshefe	Mit Bierhefe	Mit derselben Bierhefe 3 Wochen bei Zimmertemperatur vergohren	Mit Presshefe	Mit Bierhefe	Mit derselben Bierhefe 3 Wochen bei Zimmertemperatur vergohren
	3½ Tage bei 30° C. vergohren			3½ Tage bei 30° C. vergohren		
200 *mm*-Rohr b. 18° C. Polarisation nach d. Vergährung						
Polarisation in 40 procentiger Lösung . .	+ 12,5°	+ 17,0° + 17,0°	+ 15,3°	+ 13,75°	+ 16,8°	+ 15,0°
Polarisation auf urspr. Honig berechnet. .	+ 31,25°	+ 42,5°	+ 37,65	+ 34,37°	+ 42,00°	+ 37,50°
Dextrin nach der Vergährung auf urspr. Honig berechnet. .	10,1 *g*	13,4 *g*	—	10,98 *g*	12,29 *g*	—
1 *g* Dextrin in 100 *cc* Lösung dreht. . .	+ 3,09°	+ 3,17°	—	+ 3,12°	+ 3,42° ?	—
a D in 1 proc. Lösung	+ 153,9°	+ 157,8°	—	+ 155,3°	+ 170° ?	—

Wenn auch hier quantitative Umbildungen sich nicht ausrechnen lassen, so ist doch aus diesem Versuche deutlich zu ersehen, dass durch den Bienenmagen sowohl Rohrzucker in grosser Menge in Invertzucker, als auch vergährbares, Fehling'sche Lösung nicht reducirendes Dextrin in Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker verwandelt wurde.

Beide Honige wurden auch wiederholt der Dialyse unterworfen. Die Resultate waren jedoch nicht befriedigend. Es wurden, trotz 24—48 und 72stündiger Dialyse, im Dialysatorrückstande immer noch erhebliche Zuckermengen direct und durch Vergährung nachgewiesen, während durch den Dialysator, wenn auch nicht viel, so doch eine beträchtliche Menge Dextrin passirt waren. Die Beckmann'sche Probe mit Methylalkohol und Barythydrat ergab bei beiden Honigen eine sehr starke Fällung, welche jedoch nicht quantitativ bestimmt wurde.

Was die Bekömmlichkeit der gefütterten dextrinhaltigen Producte für die Bienen anlangt, so waren bereits im Jahre 1895 bei den ersten Fütterungen die Bienen erkrankt. Bei der letzten Fütterung im Jahre 1896 konnten von der Mischung, welche 70 % Stärkesyrup enthielt, nur zwei Liter verfüttert werden. Nachdem der Honig dem Bienenvolke genommen war, sollten die beiden anderen Liter verfüttert werden. Die Bienen gingen jedoch nicht mehr an die Lösungen, sie waren bereits erkrankt und liessen die Lösungen unberührt, so dass ein weiterer Versuch mit diesem Volke nicht möglich war. Es ist also thatsächlich constatirt, dass Bienen für die Dauer dextrinhaltige Nahrung nicht vertragen, wenn sie auch vorübergehend solche aufnehmen.

Der bei der Fütterung benutzte Stärkesyrup wurde ebenfalls analysirt, um eine Grundlage zur Berechnung der Zusammensetzung der Fütterungsmasse einerseits zu haben, andererseits um die Eigenschaften der Dextrine des Stärkesyrups, besonders das Verhalten derselben bei der Vergährung wiederholt zu beobachten.

Tabelle VI.

Analyse des Capillar-Syrups.

100 *g* Syrup enthalten	Mit Presshefe bei 30° C. vergohren	Mit Bierhefe bei 30° C. vergohren	Mit Bierhefe bei Zimmertemperatur vergohren
Trockensubstanz	84,24 %	—	—
Wasser	15,76 „	—	—
Dextrose (nach Fehling best.) . .	36,84 „	—	—
Dextrin (nach der Inversion) . . .	45,03 „	—	—
Dextrin + Dextrose	81,87 „	—	—
Dextrose aus dem Alhohol × 2,06 berechnet	50,67 „	—	—
Dextrin nach der Vergährung . . .	27,66 „	42,56 %	43,36 %
Dextrin + Dextrose aus der Vergährung	78,33 „	—	—
10procentiger Syrup dreht direct . . . . . . (200 *mm* Rohr bei 20° C.)	+ 23,6°	—	—
10procentiger Syrup dreht nach der Vergährung (200 *mm* Rohr bei 20° C.)	+ 10,1°	+ 16,2°	+ 16,8°
1 *g* Dextrin dreht im 200 *mm* Rohr .	+ 3,65°	+ 3,80°	+ 3,85°
αD (in 1 procentiger Lösung) bei 20° C.	+ 182°	+ 189°	+ 191°

Aus dieser Analyse geht hervor, dass der käufliche Stärkesyrup verhältnissmässig wenig Fehling'sche Lösung reducirende Dextrose enthält. Von den 36,8 % Dextrose, welche direct mit Fehling'scher Lösung gefunden wurden, ist ein beträchtlicher Theil abzuziehen für den Antheil der Dextrine, welche ebenfalls Fehling'sche Lösung reduciren, wie bereits früher wiederholt von mir und anderen constatirt wurde. Der Unterschied zwischen dem direct durch Fehling'sche Lösung bestimmten Zucker und dem durch Vergährung gefundenen beträgt für die Vergährung mit Presshefe 14,83 %. Es ist daraus ersichtlich, dass auch von den bei der Zuckerbestimmung nicht in Betracht kommenden Dextrinen des Stärkesysups ein grosser Theil vergährbar ist, wie Sieben[1]) bereits 1884 für die Dextrine des Kartoffelsysrups, sowie ich 1892 und 1894 für die Dextrine des Honigs und des Honigthaus festgestellt haben.

Von Interesse dürfte auch bei diesen Vergährungsversuchen der Unterschied in der Wirkung der Bierhefe und Presshefe sein. Ich bin leider nicht in der Lage, rein gezüchtete Hefen verschiedener Rassen bei diesen Versuchen zu verwenden. Bei der spärlich erübrigten Zeit, welche mir nur in unvorausgesehenen Zwischenräumen sporadisch zur Verfügung steht, ist für mich die Möglichkeit ausgeschlossen, bestimmte Hefearten zu meinen Versuchen von auswärts kommen zu lassen, da bis zum Eintreffen der Hefe meine freie Zeit vorüber, und bei längerem Aufbewahren derselben, solche in der Gährungskraft und Reinheit geschädigt sein würden. Ich muss daher mit Hefen arbeiten, welche mir momentan zur Verfügung stehen. Für die Praxis sind jedoch vielleicht gerade die Versuche mit Handelshefen besonders wichtig.

Schon 1884 hat Sieben gezeigt, dass durch Vergährung im Kartoffelsyrup mehr Zucker nachzuweisen ist, als direct mit Fehling-scher Lösung gefunden wird. Sieben führte diese Beobachtung auf einen Gehalt des Kartoffelzuckers an Maltose zurück, während Lintner diesen Zucker für eine vergährbare Isomaltose hielt[2]). Lintner hält ausserdem Stärkezucker für kein geeignetes Object zu derartigen Constatirungen, da er es als wahrscheinlich annimmt, dass der Nichtzucker desselben keine Dextrine, sondern sogenannte Wohl'sche Reversionsproducte, das heisst unter Einwirkung der Säure entstehende dextrin-

[1]) Zeitschrift f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reiches 1884, S. 837.
[2]) Chemiker-Zeitung 1897, S. 753.

artige Rückbildungsproducte der Dextrose sind, die wahrscheinlich von Dextrin verschieden sind.[1])

M. Barth beobachtete im Jahre 1885[2]) dass die Dextrine des Honigs nicht ganz widerstandsfähig gegen Weinhefen sind, und bei länger fortgesetzter Vergährung eine Abnahme der Rechtsdrehung stattfindet.

Allerdings wurde die Vergährung hier so lange fortgesetzt, dass schliesslich die Frage aufzuwerfen wäre, ob hier wirklich Vergährung oder Bakterienwirkung vorliegt. Auch wurden keine Alkoholbestimmungen ausgeführt, so dass nicht constatirt war, ob das Dextrin wirklich vergohren oder nur assimilirt wurde.

Im Jahre 1889 und 1890 zeigte ich, dass sowohl in Honigen als im Kartoffelsyrup und Kartoffelzucker, sowie in Weinen, welche mit letzterem versetzt waren, Dextrine sich vorfanden, welche mittelst Weinhefe nur wenig angegriffen, mit Presshefen aber zum grössten Theil vergohren wurden, während Bierhefe etwa in der Mitte zwischen Wein- und Presshefe sich befand und ebenfalls nur geringe Mengen der Dextrine vergohr.[3]) Auch hier wurde eine Vergährung durch Alkoholbestimmung nicht nachgewiesen. Bau gab im Jahre 1892[4]) eine Beschreibung der Monilia candida, welche nicht nur Rohmaltose, sondern auch Scheindextrin, wahrscheinlich echtes Dextrin zerlegt.

Morris und Wells haben dann durch Bestimmung des Kupferreductionsvermögens und des Alkohols in verschiedenen Vergährungsstadien nachgewiesen, dass nach Vergährung der Zucker und Maltosen in Bierwürzen die Maltodextrine von niedrigem Typus abgebaut werden, da sie aus dem gefundenen Alkohol mehr Zucker berechneten als aus der Kupferreduction (Hefe Saaz vergährt viel weniger als Hefe Frohberg[5]).

Medicus und Immerheiser suchten die Vergährbarkeit der Dextrine durch Presshefe zu beweisen, indem sie bei 30° C. dieselbe innerhalb 1 bis 2 Monaten auf Kartoffelzuckerlösungen einwirken liessen[6]).

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 263.

[2]) Pharm. Centralhalle 1885, S. 87.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 21; Ber. über die IX. Versamml. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, Erlangen Mai 1890; Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 14.

[4]) Wochenschrift f. Brauer 9, 1185 (1892).

[5]) Transactions of the Institut of Brewing, May 1892.

[6]) Diese Zeitschrift 30, 665.

Mit Recht weist jedoch Lintner darauf hin, dass innerhalb so langer Gährdauer bei solch' hoher Temperatur den in der Presshefe enthaltenen Bakterien hinreichend Zeit zur Thätigkeit gegeben sei.[1])

Amthor führt die von mir, sowie von Medicus und Immerheiser, beobachtete Vergährbarkeit der Dextrine durch Pressbefe auf die von Geduld untersuchte Glykase zurück, welche im Getreide vorkommt und durch Kochen in der Brennerei nicht zerstört wird, so dass sie mit in die Presshefe gelangt. Diese Glykase macht die durch Wein- und Bierhefe unvergährbaren Stoffe vergährbar.[2]) Bau beobachtete eine Vermehrung der Hefe auf Kosten von Dextrin[3]) und stellte den Satz auf, dass die rein chemischen Methoden zur Untersuchung eines Gemisches von Zuckerarten nicht ausreichen und deshalb die Verwendung verschiedener Hefen zu diesem Zweck Eingang gefunden habe. (Ueber die Verwendung von Hefen zur quantitativen Bestimmung gährfähiger Substanzen.[4])

Fischer und Brebeck stellten Versuche mit einem Saccharomyces Dextrinomyces an, welcher aus Presshefe stammt (Beyerinck) und nach Beyerinck oft als Monilia candida bezeichnet wird, dieser assimilirt leicht Dextrin.[5])

Went und Prinsen Geerligs beschreiben eine Monilia javonica, welche ebenfalls Dextrin assimilirt und auch aus Dextrin etwas Alkohol zu bilden scheint.[6]) Im Jahre 1894 habe ich bei Analysen von Honigthau und dextrinreichen Honigen nachgewiesen, dass der durch Fehling-sche Lösung bestimmte Zucker in diesen Objecten mit dem Zucker, welcher durch Vergährung und Alkoholbestimmung gefunden wurde, nicht stimmt, dass vielmehr in dextrinreichen Honigen bis zu 13 % Zucker durch Vergährung mit Presshefe mehr gefunden wurden als durch Kupferreduction. In Stärkesyrup wurden mit Fehling'scher Lösung 38,4 bis 38,7 % Dextrose gefunden, während aus dem Alkohol nach der Vergährung mit Presshefe 50,6 % Zucker sich berechneten, also 11,9 % mehr. Es war somit hierdurch bewiesen, dass aus diesen vergohrenen dextrinartigen

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 328.

2) Zeitschrift f. Nahrungsmittelunters. u. Hyg. **6**, 321 (1892).

3) Wochenschrift f. Brauer 1893, S. 1.

4) Chemiker-Zeitung 1893, S. 32.

5) Zur Morphologie, Biologie und Systematik der Kuchenpilze, der Monilia candida et cetera, Jena 1894.

6) Archiv f. Invertzuckerindustrie 1894.

Körpern in der That Alkohol gebildet wurde, also nicht nur Assimilation, sondern Vergährung stattfand. Es muss in Betracht gezogen werden, dass die nach der Vergährung resultirenden Dextrine ebenfalls noch Fehling'sche Lösung reducirten, also der ursprünglich nach Fehling bestimmte Zucker bereits einen Theil des Dextrins einschloss, oder aber während der Vergährung durch die Glykase der Hefe weiterer Abbau der Dextrine stattfand. Es sei hier angeführt, dass alle meine Vergährungen, soweit nicht besonders bemerkt, innerhalb 3—4 Tagen beendet waren, eine wesentliche Bakterienwirkung somit so gut wie ausgeschlossen erscheint, abgesehen davon, dass Bakterien kaum aus Dextrinen Zucker bereiten dürften und diesen dann den Hefen zur Vergährung überlassen würden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass bei solch' rapider Einwirkung von Bakterien der grösste Theil des Zuckers nicht in Alkohol, sondern in andere Producte weiter gespalten würde.

Rothenbach hat später in der Hefe Saccharomyces Pombe eine Art gefunden, welche Dextrine zu vergähren im Stande ist.[1])

Im Jahre 1898 hat Effront seine Versuche begonnen, Bierhefe direct auf Dextrine zu dressiren[2]) und hat sich dieses Verfahren patentiren lassen. Effront hat es durch Züchtung gewöhnlicher Bierhefen dahin gebracht, dass dieselben völlig zuckerfreie, nur dextrinhaltige Würzen vollständig vergohren. Im Jahre 1901 constatirte Denhardt, dass sämmtliche Weinhefen der niedrig vergährenden Rasse Saaz angehören[3]), wodurch meine frühere Beobachtung, dass Weinhefen am wenigsten im Stande sind, Dextrine anzugreifen, eine weitere Bestätigung fand.

Ich habe auch diesmal bei meinen Vergährungsversuchen mit Presshefe und Bierhefe neben einander gearbeitet und dabei folgende Resultate erhalten.

Während Presshefe bei den vorliegenden Versuchen mit Stärkesyrup bei 25° C. innerhalb 4 Tagen neben den direct als Dextrose nach Fehling bestimmten Kohlenhydraten von 36,8 % noch 14,8 %

---

[1]) Zeitschrift f. Spiritus-Industrie 1895, S. 26.

[2]) Verfahren zur Vergährung von Dextrin-Maischen mit Hülfe einer acclimatisirten Hefe, Zeitschrift f. Spiritus-Industrie, S. 298 (1898), Pat.-No. 134692.

[3]) Wochenschrift f. Brauer 28, 225 (1901); Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungsmittel 1, 44 (1902).

Dextrine, das heisst Kupferlösung nicht reducirende Kohlenhydrate vergohr, das heisst in Alkohol umsetzte, war die Menge der durch Bierhefe vergohrenen Dextrine bei Zimmertemperatur nur 1,7 %, bei 30° C. 2,5 %. Es wurden somit durch die Vergährung mit Bierhefe fast die gleichen Mengen Dextrine im Stärkesyrup gefunden als bei der directen Bestimmung mit Fehling'scher Lösung vor und nach der Dextrinverzuckerung, nämlich 43,36 % Dextrin bei der Vergährung bei Zimmertemperatur, 42,56 % Dextrin bei 30° C. mit Bierhefe und 45,0 % Dextrin bei der directen Bestimmung mit Fehling'scher Lösung. Es waren also nur 1,6 und 2,4 % Dextrin mit Bierhefe vergohren.

Bei der XX. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing 1901 wurde durch Professor Beckmann constatirt, dass das Honigdextrin ein Disaccharid sei, wodurch sich auch die leichte Diffundirbarkeit und die nicht allzu schwere Vergährbarkeit erkläre. Professor Lintner fragte darauf an, ob wirklich Vergährung oder nur Assimilation vorliege. Im ersteren Falle müsse Alkohol und Kohlensäure bestimmt werden.

Diese Frage dürfte sowohl durch meine Publication[1]) über Honigthau und Honige mit Honigthau, als auch durch vorliegende Arbeit, besonders aber durch die in der Litteratur angegebenen anderen Arbeiten schon gelöst sein. Wenn ich auch nicht zur Bestimmung der Kohlensäure kam, so habe ich doch bereits 1894 in einer Anzahl von Honigen und in dem Honigthau versucht, den Zucker aus dem durch Vergährung gewonnenen Alkohol, gleichzeitig neben der directen Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung, zu bestimmen. Dass aus dem Alkoholgehalt der vergohrenen Lösungen der Zuckergehalt nicht absolut genau bestimmt werden kann, war mir aus den Arbeiten von Jodlbauer (Dissertation 1887) und Anderen wohl bekannt. Es handelt sich jedoch in diesen Fällen nur darum, grössere Mengen vergährbarer Dextrine und ihrer Vergährungsproducte durch die Alkoholbestimmung zu constatiren, wobei es auf einige Zehntel Procente nicht ankommt, was entschieden auch gelang. Ich lasse einige Zahlen aus der früheren Arbeit folgen. In den notorisch reinen Honigproben, sowie in dem Honigthau, wurden folgende Bestandtheile vor und nach der Vergährung gefunden:

---

[1]) Diese Zeitschrift 33, 402.

Naturhonig	No. I	No. II	No. III	No. IV
	auf 100 *g* Trockensubstanz berechnet			
				Honigthau
	%	%	%	%
Zucker: direct	69,00	71,80	88,86	16,88
Zucker: nach der Inversion	77,70	83,00	91,15	29,14
Zucker: durch Vergährung aus dem Alkohol berechnet	91,50	92,95	93,20	39,85
Dextrin nach der Vergährung	4,99	4,01	?	39,40
Stickstoffsubstanz	2,66	3,40	2,80	—
Asche	0,87	0,83	0,47	—
Summa der gesammten Bestandtheile, Zucker aus Alkohol berechnet	100,12	101,19	96,47	85,44

Aus diesen Zahlen geht erstens hervor, dass die aus dem Alkohol berechneten Zuckermengen, das heisst die Mengen der in Alkohol umsetzbaren Kohlenhydrate der Wahrheit entschieden näher kommen als die nach Fehling bestimmten reinen Zuckerarten, dann aber, dass die Honigdextrine in der That mit Presshefe vergohren wurden, da nur so der um 13,8—9,9—2,0 und 10,7 % höhere Zuckergehalt, der sich aus dem Alkoholerträgniss berechnet, erklären lässt.

Ich habe schon früher darauf hingewiesen[1]) dass einestheils bei allen Honiganalysen nach Addirung sämmtlicher Bestandtheile ein grösserer oder geringerer Fehlbetrag, der bisher als Nichtzucker bezeichnet wurde, sich findet, dass ferner aus der Bestimmung von Dextrose und Lävulose in einer grossen Anzahl von Analysen von Soxhlet und Sieben[2]) hervorgeht, dass in fast allen hier analysirten Honigen ein Ueberwiegen der Lävulose über die Dextrose constatirt wurde.

Da nun Invertzuckerlösungen, welche gleiche Theile Lävulose und Dextrose enthalten, in 10 procentiger Lösung — 4° polarisiren, so mussten 10 procentige Honiglösungen, auf Trockensubstanz berechnet, mindestens eben so stark links drehen. Dagegen drehen 10 procentige Honiglösungen, auf Trockensubstanz berechnet, nicht nur sehr wenig links, manchmal sogar rechts. Es würde also dieser Umstand darauf hindeuten, dass in den Honigen neben Dextrose und Lävulose ein

1) Diese Zeitschrift 33, 397.

2) Zeitschrift d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1884, S. 837.

weiterer schwer vergährbarer, Fehling'sche Lösung nicht in gleichem Maasse wie Dextrose reducirender Zucker anwesend ist, welcher die Linksdrehung der Lävulose theilweise paralysirt. Dieser Zucker ist das von Beckmann als Disaccharid erklärte Dextrin, welches zwar nicht unvergährbar ist, aber nur wenig Fehling'sche Lösung reducirt. (Nach meinen früheren Versuchen etwa 38 % der von Dextrose reducirten Menge). Und dieses Disaccharid dürfte in den neuesten Honigen in wechselnder Menge vorhanden sein, bei der Polarisation aber durch die überwiegende Lävulose verdeckt werden und einen grossen Theil des als »Nichtzucker« bezeichneten Fehlbetrags bei Honiganalysen ausmachen.

Zum Schlusse möchte ich darauf hinweisen, dass nach meinen Versuchen, die in den Honigen gefundenen nicht vergährbaren Dextrine, sowie die vergährbaren, von den im Stärkesyrup vorhandenen wesentlich verschieden sind, da erstere ein geringeres specifisches Drehungsvermögen besitzen als letztere. Aus Tabelle V geht hervor, dass für das aus dem Honige isolirte Dextrin sich aus drei Analysen fast übereinstimmend ein Drehungsvermögen von + 3,1° für 1 *g* Dextrin in 100 *cc* im 200 *mm*-Rohr berechnet, entsprechend einem specifischen Drehungsvermögen α D = + 153 bis + 158°. Auch das Dextrin der ersten Fütterungen in Tabelle I in 1 + 3 stimmt hiermit ziemlich überein.

Die geringen Abweichungen in Tabelle I 3, sowie bei dem vierten Versuche Tabelle V, dürften auf kleine Analysenfehler in der Dextrinbestimmung zurückzuführen sein.

Aus den drei Vergährungen des Stärkesyrups berechnet sich dagegen für ein Gramm Dextrin in 100 *cc* Lösung im 200 *mm*-Rohr eine Drehung von + 3,65°—3,85°, Differenzen, die jedenfalls auch in die Versuchsfehler-Grenzen fallen. Aus dieser Drehung würde sich das specifische Drehungsvermögen α D = + 182—191° berechnen, eine Zahl, welche annähernd für die reinsten Dextrine gleich gefunden wurde. Ein besonders schlagender Beweis dafür, dass es sich bei diesen schwer vergährbaren Kohlenhydraten nicht um Mischungen von Zuckerarten mit Dextrinen handelt, dürfte dadurch erbracht sein, dass in beiden Fällen, sowohl bei der Vergährung der Honigdextrine als der Dextrine des Stärkesyrups, das specifische Drehungsvermögen der von der Vergährung restirenden Dextrine sich nicht wesentlich ändert, ob nun mit Presshefe im Stärkesyrup 14,8 % dieser Dextrine vergohren wurden, oder durch Bierhefe nur 2,5 %, ob von den Honigdextrinen desselben

Honigs mit Presshefe vergohren noch 10,1 % unvergohren blieben, oder mit Bierhefe 13,4 %. Lägen Mischungen von Dextrinen mit Zucker, Isomaltose, vor, und würde nur der anhängende Zucker diesen Dextrinen durch die Gährung mehr oder minder entzogen, so müsste eine wesentliche Aenderung im specifischen Drehungsvermögen der Reste mit steigender Vergährung eintreten, es müsste bei Abnahme des anhängenden Zuckers und Vergrösserung des Procentgehaltes an reinem Dextrin ein wesentlich steigendes Drehungsvermögen beobachtet werden, was jedoch nicht der Fall ist.

Gleichzeitig spricht für eine Veränderung der gefütterten Dextrine durch den Einfluss des Bienenhonigmagens der Umstand, dass das von der Vergährung des Honigs restirende Dextrin, welches durch Fütterung von Stärkesyrup in den Honig gelangte, nur ein specifisches Drehungsvermögen von durchschnittlich $\alpha D = + 155^0$ zeigt, während für das aus der Vergährung des nämlichen Stärkesyrups restirende Dextrin $\alpha D = + 187^0$ durchschnittlich gefunden wurde.

Was nun schliesslich die Ansicht Lintner's anlangt, dass die im Stärkesyrup vorhandenen, vergährbaren Dextrine keine Dextrine seien, sondern Isomaltose, so müsste demnach mit Fehling'scher Lösung weit mehr Zucker gefunden werden als durch Vergährung mit Bierhefe. Da nämlich Isomaltose bei der Hauptgährung durch Bierhefe so gut wie nicht oder nur in sehr geringer Menge vergohren wird und erst bei der Nachgährung allmählich in Alkohol umgesetzt wird, dagegen Isomaltose ein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung von 80 % der Maltose besitzt[1]), so müsste direct nach Fehling mehr Zucker gefunden werden als durch Bierhefe bei der Hauptgährung. In der That aber ist das Verhältniss umgekehrt. Durch Bierhefe wurde immer etwas mehr Zucker gefunden als direct nach Fehling, während der nach Fehling gefundene Zucker nicht im Entferntesten an die Menge heranreicht, welche sich aus der Vergährnng der schwer vergährbaren Dextrine, nach Lintner Isomaltose, berechnet.

Es dürfte vielleicht doch schliesslich der richtigen Erklärung dieser Vorgänge mehr Rechnung getragen werden durch die Annahme, dass die in den Hefen vorhandenen, mehr oder minder stark wirkenden Enzyme zuerst die Dextrine verzuckern, und hierdurch fortschreitend eine weitere Vergährung ermöglicht wird.

---

[1]) v. Lippmann. Die Chemie der Zuckerarten 1895, S. 960.

Auch der Umstand, dass alle die zurückbleibenden (unvergährbaren?) Rückstände noch Fehling'sche Lösung reduciren, spricht dafür, dass auch auf diese Rückstände die Enzyme bereits so weit eingewirkt haben, dass weiter reducirende Kohlenhydrate gebildet wurden, welche von der Gährung noch unberührt blieben.

Sollten die gefundenen Zahlen für das specifische Drehungsvermögen durch eine grössere Anzahl von Versuchen als constant festgestellt werden, so würden dieselben einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung liefern, ob das Dextrin eines Honigs von eingesammeltem Honigthau, von verfüttertem Stärkesyrup oder von direct zum Honige zugesetztem Stärkesyrup herrührt.

Ueber die A. Jolles'sche Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn.

Von

Apotheker **Dr. E. Richter.**

Unter den normalen Bestandtheilen des Harnes, deren exacte quantitative Bestimmung ein gewisses diagnostisches Interesse beansprucht, ist in erster Linie die Harnsäure zu nennen. Wiewohl zahlreiche Methoden zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne in Vorschlag gebracht wurden, so haben sich bei ihrer Prüfung auf Genauigkeit nur wenige als genügend verlässlich erwiesen, und in praxi kommen im Wesentlichen nur zwei Methoden in Betracht: die Salkowski-Ludwig'sche Methode und die titrimetrische Methode von Hopkins[1]) in der Modification von Folin.[2]) Was die Ludwig-Salkowski'sche Methode betrifft, so gilt sie als die relativ exacteste, wenngleich nach Angabe der Autoren von abgewogenen Harnsäuremengen circa 2 % der Bestimmung entgehen. In der Hand geschulter Analytiker dürfte die Methode sicherlich genügend zuverlässige Resultate liefern. Sie ist jedoch für Krankenanstalten, Apotheken, Laboratorien, wo fortwährend Harnuntersuchungen in grösserer Anzahl zur Durchführung gelangen, nicht besonders geeignet, weil sie sehr zeitraubend und in ihrer Ausführung zu complicirt ist. Die Hopkins-

---

1) The Jonrnal of Patholog. and Bacteriolog. June 1893, S. 418; vergl. diese Zeitschrift **32**, 266 und **35**, 727.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **24**, 224; diese Zeitschrift **37**, 137; vergl. auch diese Zeitschrift **40**, 628.

Folin'sche Methode ist zwar in der Ausführung wesentlich einfacher, hat aber, wie aus der Litteratur hervorgeht[1]), den Fehler, dass bei farbstoffreichen Harnen der Niederschlag von harnsaurem Ammon stets von mitgefällten Harnfarbstoffen gefärbt ist, so dass die Titration mit Permanganat eine Erhöhung des Resultates bedingt.

Ein weiterer Grundfehler der Methode besteht darin, dass in manchen pathologischen Harnen der Endpunkt der Reaction häufig nicht festgehalten werden kann, eine Thatsache, auf die auch Jolles hingewiesen hat.[2]) Ich habe wiederholt, namentlich in gallenfarbstoff-, urobilin- und bluthaltigen Harnen, trotz mehrmaliger Titration des sorgfältigst ausgewaschenen Niederschlages den Endpunkt nicht zu erkennen vermocht und war daher gezwungen, die Harnsäure nach einer anderen Methode zu bestimmen. Nächst diesen in der Litteratur bereits verzeichneten Mängeln der Hopkins-Folin'schen Methode, bin ich auf eine neue Fehlerquelle gestossen, die den Werth dieser relativ einfachen Methode wesentlich einschränkt. Man begegnet nämlich nicht selten Harnen, bei denen die freie Harnsäure in Form sehr kleiner Krystalle ausgeschieden ist. Durch sorgfältiges Umschütteln ist man wohl im Stande, eine gute Durchschnittsprobe zu entnehmen. Wird in einer solchen Probe die Harnsäure nach Hopkins-Folin gefällt, so befinden sich die Krystalle der freien Harnsäure zwar im Niederschlage, werden aber bei der nachfolgenden Oxydation nicht genügend zersetzt, da man nach dem Endpunkte der Reaction nicht nur mikroskopisch, sondern auch mit freiem Auge unveränderte Harnsäurekrystalle beobachten kann. — Als nun im vorigen Jahre eine neue einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne von dem Wiener physiologischen Chemiker A. Jolles in Vorschlag gebracht wurde[3]), bin ich mit besonderem Interesse an die Nachprüfung dieser Methode herangetreten. Die Jolles'sche Methode beruht darauf, dass das zur Abscheidung gelangte harnsaure Ammon mit Permanganat unter bestimmten Bedingungen einer intensiveren Oxydation unterworfen wird, wobei als Endproduct Harnstoff resultiren soll. Die Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff mittelst Permanganates und Schwefelsäure in der Kochhitze erfolgt nach Jolles nach folgendem Schema:

---

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **29**, 70 und **29**, 22.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 542.

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **29**, 222; diese Zeitschrift **39**, 267.

$$CO\begin{matrix} NH - C - NH \\ \| \\ C - NH \\ | \\ NH - CO \end{matrix}\!\!>CO + 3\,O + 2\,H_2O =$$

$$2\,CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + 3\,CO_2.$$

Das saure Oxydationsproduct wird vorsichtig unter Kühlen neutralisirt, hierauf der Stickstoff in einem Azotometer volumetrisch bestimmt und aus einer Tabelle der Harnsäuregehalt entnommen. Den chemischen Vorgang bei der Reaction, das heisst die Frage, ob bei der nach Jolles durchgeführten Oxydation nur Harnstoff oder neben Harnstoff auch Ammoniak entsteht, habe ich vorläufig nicht zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung gemacht. — Für mich kam nur die Verwendung der Methode zum Zwecke der Harnsäurebestimmung im Harne in Betracht, und für diese ist es ja, wie auch Jolles angibt, irrelevant, ob neben Harnsäure auch Ammoniak auftritt, da bekanntlich auch Ammoniaksalze ihren Stickstoff quantitativ entwickeln lassen. Uebrigens hat Falta[1]) nach dem Verfahren von Jolles nahezu 65 % Harnstoff isoliren können und er bezweifelt nur, ob Harnstoff sich quantitativ bildet.

Jolles[2]) weist demgegenüber darauf hin, dass bei Einhaltung bestimmter Bedingungen ein Zerfall des Harnstoffes in Ammoniak nicht stattfindet, von welcher Thatsache man sich durch Zusatz von Nessler-schem Reagens zu dem Oxydationsproducte überzeugen könne. Jedoch sei es für analytische Zwecke überflüssig, die Kochdauer und die Concentrationsverhältnisse genau einzuhalten, da die Genauigkeit der Methode in keiner Weise tangirt wird, wenn etwas Harnstoff unter Bildung von Ammoniak beim Kochen der sauren Lösung zerfällt. Ohne hier nun auf den chemischen Verlauf der Reaction näher eingehen zu wollen, möchte ich im Nachstehenden meine Erfahrungen bekannt geben, die ich bei zahlreichen Versuchen zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure in Harnen gewonnen habe. Ich hoffe, dass meine Wahrnehmungen geeignet sein dürften, allen jenen, welche die Harnsäure nach dieser beachtenswerthen, volumetrischen Methode bestimmen wollen, zu ermöglichen, absolut exacte Resultate zu erzielen. — Das Verfahren

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2674 (1901).
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3786 (1901).

bei der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne ist am zweckmässigsten folgendes: Mittelst einer Pipette werden bei gewöhnlichen Harnen 100 *cc*, bei stark concentrirten 50 *cc* abgemessen und in ein etwa 600—800 *cc* fassendes Becherglas gebracht. Bei von Uraten getrübten Harnen werden die Urate durch Erwärmen in Lösung gebracht, in sonstigen Fällen wird der klare, eventuell vorher filtrirte Harn verwendet. Zu der abgemessenen Harnmenge setzt man 10—15 *g* Ammoniumacetat hinzu. Nach erfolgter Lösung des Ammoniumacetates, welche durch Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Minuten erfolgt, macht man die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak schwach ammoniakalisch und lässt den Inhalt des Becherglases etwa 5—6 Stunden ruhig stehen. Nach diesem Zeitraume ist die Harnsäure völlig abgeschieden. Der Niederschlag wird nun durch ein Filter sorgfältig abfiltrirt und mit einer (10 procentigen) Lösung von Ammoniumcarbonat, mit der natürlich auch das Becherglas zuvor ausgespült werden muss, so lange ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Chlorreaction mehr zeigt.[1])

Hierauf breitet man das Filter auf einem entsprechend grossen Uhrglas aus, spritzt den Niederschlag mit warmem Wasser quantitativ in das zur Fällung benutzte Becherglas, in welchem noch geringe Mengen von harnsaurem Ammon zurückgeblieben sein können, fügt alsdann behufs Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammons und des an die Harnsäure gebundenen Ammons etwa $^1/_{10}\,g$ chemisch reiner (also stickstofffreier) Magnesia hinzu, erhält das Ganze etwa eine Stunde im Kochen und überzeugt sich von der Abwesenheit des Ammoniaks, indem man etwas befeuchtetes rothes Lackmuspapier den Dämpfen aussetzt. Tritt keine Spur einer Blaufärbung ein, so ist sämmtliches Ammoniak entwichen. Nunmehr wird der Inhalt des Becherglases mit 10 *cc* reiner Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1,4) angesäuert und unter beständigem Kochen eine 0,8 procentige Permanganatlösung in folgender Weise zugesetzt: Zunächst lässt man stets 1 *cc* der Permanganatlösung zufliessen und zwar so lange, als sich dieselbe noch schnell entfärbt, alsdann fügt man auf einmal nur 6—8 Tropfen der Kaliumpermanganatlösung hinzu. Dieselben werden im Anfange noch nach kürzerer Kochdauer entfärbt, bei

[1]) Es empfiehlt sich, zum Vergleiche ein zweites Reagensglas mit 10 procentiger Ammoncarbonatlösung in gleicher Weise zu behandeln; sobald beide Röhrchen gleiche Opalescenz zeigen, ist das Auswaschen beendigt.

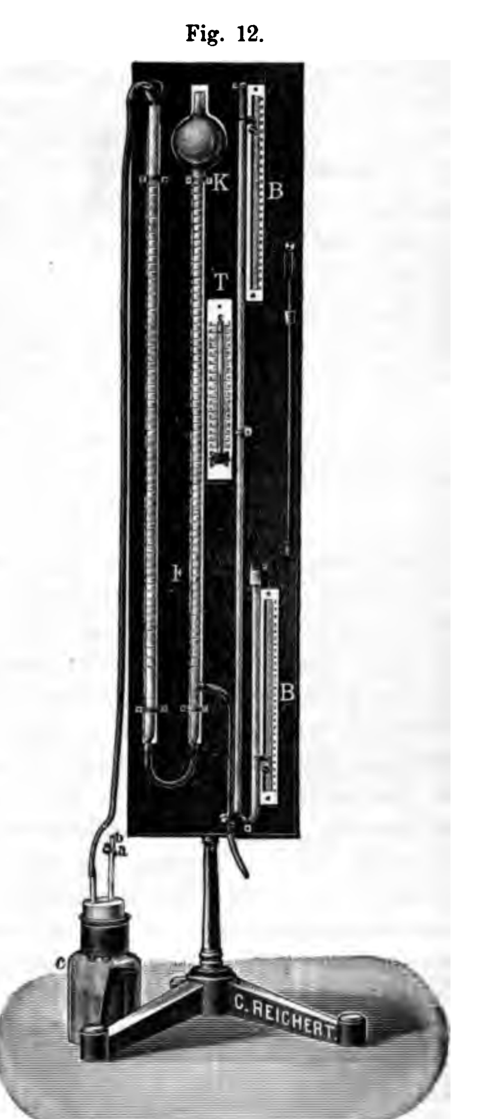
weiterem Permanganatzusatze tritt an Stelle der Rothfärbung eine Gelbbraunfärbung und schliesslich erscheint die Lösung in Folge eintretender Abscheidung von Mangansuperoxyd getrübt. Beim weiteren Kochen, wobei das Volumen des Wassers jedoch nicht unter 100 *cc* sinken soll, löst sich das ausgeschiedene Mangansuperoxyd unter Entfärbung der Flüssigkeit schon nach einigen Minuten auf. Auch die zwei bis drei folgenden Permanganatzusätze verschwinden in der Regel beim Eindampfen der Flüssigkeit vollständig. Dann tritt der Moment ein, wo das ausgeschiedene Mangansuperoxyd beim Eindampfen der vorher mit destillirtem Wasser auf etwa 4—500 *cc* verdünnten Flüssigkeit bis auf etwa 100 *cc* sich nicht mehr wieder löst. Jetzt ist man sicher, dass sämmtliche Harnsäure oxydirt wurde. — Einfacher und kürzer ist jedoch folgender Weg: Sobald die durch Zusatz von 6 Tropfen Permanganatlösung hervorgerufene gelbbraune Färbung sich länger wie 5 Minuten hält, füllt man auf etwa 500 *cc* auf, erhitzt zum Sieden und setzt innerhalb einer Stunde unter Kochen noch 2 *cc* der Permanganatlösung zu. Gewöhnlich genügen diese 2 *cc* vollständig zur Beendigung der Oxydation. Sollte sich jedoch das ausgeschiedene Mangansuperoxyd beim Eindampfen bis auf etwa 100 *cc* wieder gelöst haben, so müsste man natürlich diese Manipulation wiederholen.

Dieser Oxydationsvorgang ist jedenfalls erheblich kürzer als der vorher beschriebene und liefert ganz gleiche Resultate. — Nunmehr dampft man die Flüssigkeit auf circa 30 *cc* ein und löst die Spuren von Mangansuperoxyd durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Oxalsäurelösung $\left(\text{etwa}\ \frac{n}{10}\right)$ auf. Hierauf lässt man das Becherglas durch Einstellen in kaltes Wasser erkalten, bringt in das Gefäss etwas Lackmuspapier und fügt hierauf concentrirte Natronlauge (32 ° Bé.) cubikcentimeterweise unter fortwährendem Kühlen und Umrühren so lange vorsichtig hinzu, bis das Lackmuspapier alkalische Reaction zeigt. Hierauf wird der Inhalt des Becherglases quantitativ in das etwa 500 *cc* fassende Schüttelgefäss des Azotometers [1] (Figur 12) gespült,

[1] Der Apparat wurde von der optisch-mechanischen Werkstätte von Carl Reichert in Wien hergestellt. Man kann sich aber, wie ich mich später überzeugt habe, den Apparat selbst zusammenstellen. Die in Betracht kommenden Grössenverhältnisse sind aus beistehender Zeichnung ersichtlich.

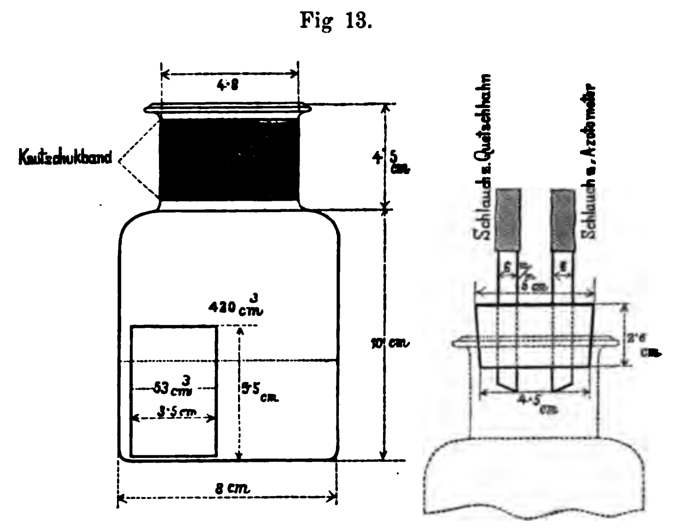
während man in das kleinere Gefäss 25 *cc* Bromlauge [1]) füllt. Dasselbe bringt man vorsichtig in das Schüttelgefäss hinein, so dass vorläufig keine Vermengung der beiden Flüssigkeiten stattfinden kann. Die Flüssigkeitsmenge im Schüttelgefäss soll nicht mehr wie etwa 125 *cc* betragen. Nunmehr füllt man die Messröhren des Azotometers mit destillirtem Wasser und setzt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf das Schüttelgefäss. Durch die zwei Durchbohrungen sind zwei unten schräg abgeschnittene Glasröhren geführt (Figur 13). Die eine derselben ist durch einen Gummischlauch mit dem einen Schenkel des Azotometers verbunden, während die andere einen kurzen Gummischlauch trägt, der durch einen Quetschhahn nach aussen abgeschlossen werden kann. Diese Röhre lässt man so lange geöffnet, bis die Flüssigkeitssäulen in beiden Röhren das gleiche Niveau zeigen. Hierauf liest man den Wasserstand im Maassrohre ab, schliesst das freie Schlauchende mittelst des Quetschhahnes und neigt dann das Schüttelgefäss so weit, dass beide

Fig. 12.



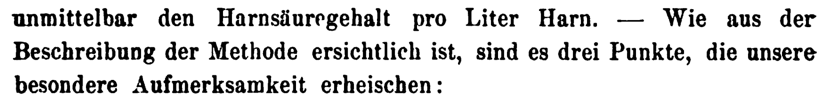
[1]) Man löst 80 *g* Aetz-Natron unter Kühlen in destillirtem Wasser und setzt 25 *g* Brom hinzu, füllt mit destillirtem Wasser auf 1 Liter auf. und schüttelt durch.

Fig 13.



Flüssigkeiten sich zu mischen beginnen. Es findet jetzt eine Gasentwicklung statt. Sobald diese einsetzt, was am Steigen des Wassers im Wasserstandsrohre ersichtlich wird, kann man durch vorsichtiges Schütteln die Flüssigkeiten noch inniger mischen. Man lässt alsdann in dem Maasse, als die Flüssigkeit in dem einen Rohre steigt, durch das unten mit einem Quetschhahne versehene Auslaufrohr Wasser so abfliessen, dass das Wasser in diesem Rohre immer um 1—2 *cc* höher steht als in dem anderen Rohre. Sobald die starke Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, schüttelt man das Gefäss noch einige Minuten, aber mit der Vorsicht, dass das Eindringen von Flüssigkeit in den Kautschukschlauch vermieden wird, wobei man zweckmässig das Gefäss, um jede Erwärmung von aussen zu vermeiden, an dem um den Hals des Gefässes angebrachten Gummiringe festhält. Sobald keine Gasentwicklung mehr wahrgenommen wird, was in der Regel nach circa 5 Minuten langem Schütteln der Fall ist, überlässt man das Schüttelgefäss 10 Minuten der Ruhe, nach welcher Zeit der Temperaturausgleich erfolgt. Nunmehr stellt man das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau und liest den Wasserstand ab. Die Differenz zwischen den Ablesungen vor dem Beginne und nach dem Abschlusse des Versuches ergibt die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff. Man liest hierauf Temperatur und Barometerstand ab und entnimmt aus der von Jolles angegebenen Tabelle[1])

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **29**, 248.



unmittelbar den Harnsäuregehalt pro Liter Harn. — Wie aus der Beschreibung der Methode ersichtlich ist, sind es drei Punkte, die unsere besondere Aufmerksamkeit erheischen:

I. Die entsprechende Durchführung der Oxydation.

II. Die Neutralisation.

III. Die richtige Ablesung, respective Handhabung des Azotometers.

Was nun Punkt I betrifft, so ist besonders zu beachten, dass zu Beginn der Oxydation immer nur 1 *cc*, respective später 6—8 Tropfen der Permanganatlösung hinzugefügt werden dürfen, da bei einem Zusatze von grösseren Permanganatquantitäten auf einmal der Process nicht quantitativ verläuft. Bei der Neutralisation ist Kühlung, besonders am Schlusse des Processes, unbedingt erforderlich, da anderenfalls aus den bei der Oxydation sich theilweise bildenden Ammonsalzen Spuren von Ammoniak entweichen können. Auch darf das alkalische Oxydationsproduct nicht längere Zeit stehen bleiben, sondern die Bestimmung des Stickstoffes im Azotometer ist unmittelbar nach der Neutralisation vorzunehmen. Das Vermischen der Bromlauge mit dem alkalischen Oxydationsproducte soll zu Beginn derart erfolgen, dass man zunächst das Schüttelgefäss vorsichtig neigt, und erst, wenn die Gasentwicklung eingeleitet ist, eine innigere Mischung der Flüssigkeiten durch Schütteln in der beschriebenen Weise vorgenommen wird. Auch muss unbedingt dafür Sorge getragen werden, dass die Temperatur des Raumes, in welchem die volumetrische Bestimmung ausgeführt wird, eine vollkommen gleichmässige ist. — Ich habe sowohl mit chemisch reiner Harnsäure als mit Harnen zahlreiche Versuche durchgeführt und lasse nachstehend eine Reihe von Beleg-Analysen folgen:

Versuche mit chemisch reiner Harnsäure.

Versuch I: 0,074 *g* Harnsäure wurden oxydirt und im Oxydationsproducte der Stickstoff volumetrisch bestimmt.

Abgelesen 24,2 *cc* N bei 22° und 740 *mm* B, entsprechend 24,7493 *mg* N.

Gefunden 0,07425 *g*, entsprechend 100,3 % der angewandten Harnsäure.

Versuch II: 0,0628 *g* Harnsäure ergaben 20,18 *cc* N bei 22° C. und 740 *mm* B, entsprechend 20,6380 *mg* N.

Gefunden 0,0619 *g* Harnsäure, entsprechend 98,5 % der angewandten Harnsäure.

Versuch III: 0,0572 *g* Harnsäure ergaben 17,35 *cc* N bei 25° C. u. 746 *mm* B, entsprechend 18,9635 *mg* N.
Gefunden 0,05689 *g* Harnsäure, entsprechend 99,4 % der angewandten Harnsäure.

Versuch IV: 0,0497 *g* Harnsäure ergaben 15,0 *cc* N bei 25° u. 746 *mm* B, entsprechend 16,395 *mg* N.
Gefunden 0,0492 *g* Harnsäure, entsprechend 98,9 % der angewandten Harnsäure.

Versuch V: 0,0336 *g* Harnsäure ergaben 9,9 *cc* N bei 20° u. 752 *mm* B, entsprechend 11,196 *mg* N.
Gefunden 0,03358 *g* Harnsäure, entsprechend 99,9 % der angewandten Harnsäure.

Versuch VI: 2,108 *g* Harnsäure wurden oxydirt und das neutralisirte Oxydationsproduct mit destillirtem Wasser auf 500 *cc* aufgefüllt.

a) 10 *cc* dieser Lösung wurden mit 50 *cc* destillirtem Wasser verdünnt und mit 20 *cc* der Natriumhypobromitlösung zersetzt. Es wurden abgelesen 12,6 *cc* Stickstoff bei 22° C. u. 750 *mm* B, entsprechend 100,04 % der angewandten Harnsäure.

b) Versuch a wiederholt. Es wurden erhalten 12,48 *cc* N (22° C. u. 750 *mm* B), entsprechend 99,11 %.

c) 15 *cc* der Lösung in gleicher Weise behandelt. Es wurden erhalten 18,74 *cc* N (22° C. u. 750 *mm* B), entsprechend 99,2 %.

d) Versuch c wiederholt. Abgelesen 18,75 *cc* N (22° C. u. 750 *mm* B), entsprechend 99,41 %.

e) 20 *cc* der Lösung in gleicher Weise behandelt. Abgelesen 24,92 *cc* N (22° C. u. 750 *mm* B), entsprechend 98,94 %.

f) Versuch e wiederholt. Abgelesen 24,97 *cc* N, (22° C. u. 750 *mm* B) entsprechend 99,14 %.

Versuche mit Harnen.

In verschieden zusammengesetzten Harnproben habe ich den Harnsäuregehalt einerseits nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode, andererseits nach der volumetrischen Methode von A. Jolles quantitativ bestimmt und lasse nachstend einige Resultate folgen.

Laufende Nummer	Harnsäure in Grammen pro Liter Harn nach Ludwig-Salkowski	Jolles'sche Methode				
		Verwendete Harnmenge *cc*	N-Volumen in *cc*	Abgelesene Temperatur und Barometerstand	Harnsäure in Grammen pro Liter Harn, volumetrische Methode *g*	Differenz der Jolles'schen Methode gegenüber der von Ludwig-Salkowski %
1	0,6304	100	19,1	22° 756 *mm*	0,6446	+ 2,2
2	0,8016	100	24,29	20° 754 *mm*	0.8256	+ 2,9
3	0,5529	100	16,68	22° 754 *mm*	0,5614	+ 1,5
4	0,5082	100	15,10	19° 746 *mm*	0,5101	+ 0,3
5	0,6905	100	21,06	18° 742 *mm*	0,7108	+ 2.9
6	0,4880	100	14,48	20° 748 *mm*	0,5018	+ 2,8
7	0,4077	100	11.84	19° 754 *mm*	0,4042	— 0,9
8	0,2108	100	6.32	20° 750 *mm*	0,2137	+ 1,3

Die Jolles'sche Methode lieferte in der Regel etwa um 1—2,5 % höhere Werthe als die Ludwig-Salkowski'sche Methode. Wenn man jedoch erwägt, dass die volumetrische Methode bei reiner Harnsäure fast theoretisch genaue Resultate liefert, während die Ludwig-Salkowski'sche Methode nach Angabe der Autoren im Durchschnitt circa 2 % zu wenig ergibt, so dürfte das geringe Plus jedenfalls zu Gunsten der Jolles'schen Methode sprechen.

Ein Hauptvorzug der volumetrischen Methode vor allen anderen Methoden besteht darin, dass dieselbe weder Wägungen, noch eingestellte Lösungen erfordert, und bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen absolut exacte und verlässliche Resultate liefert[1]).

Ueber die Titration von freiem Alkali bei Gegenwart von Nitriten.

Von

Kurt Arndt.

Bei Untersuchungen über Nitrite trat an mich die Frage heran, ob man in einer Nitritlösung freies Alkali durch Titration mit Säure bestimmen könnte. Von vorn herein möchte man diese Frage verneinen, weil salpetrige Säure sehr leicht zersetzlich ist und mit den meisten

---

[1]) Nach Abschluss meiner Versuche erhielt ich Kenntniss von einer Arbeit von Makowka, betitelt: „Ueber die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harne nach Jolles" (Chemiker-Zeitung No. 103 [1901]). Es freut mich, dass Makowka zu dem gleichen Resultate gelangt ist, wie ich, indem er das volumetrische Verfahren als eine durchaus exacte Methode bezeichnet, die wegen der relativen Einfachheit ihrer Ausführung vollste Beachtung für die Praxis verdient.

organischen Substanzen reagirt. Im Besonderen handelte es sich um die Bestimmung von freiem Ammoniak in Ammoniumnitritlösung.

Umwege zur Ermittelung des freien Ammoniaks erschienen ungangbar. Das Ammoniak von der Nitritlösung abzudestilliren und dann zu titriren, wäre ungenau, weil das dabei zerfallende Ammoniumnitrit selber kleine Mengen von Ammoniak entwickelt. Würde man ansäuern und durch Eindampfen das Ammoniumnitrit zerstören, so erhielte man einerseits aus dem eben erwähnten Grunde zu viel Ammoniak, andererseits aber verlieren alle Ammoniaksalze beim Kochen ihrer wässrigen Lösung einen Theil des hydrolytisch abgespaltenen Ammoniaks. Es ist ja bekannt, dass neutrale Ammoniumsalzlösungen beim Kochen sauer werden. Wie weit sich beide Einflüsse gegen einander ausgleichen, ist nicht vorauszusehen, so dass das Resultat unzuverlässig wäre.

Daher unternahm ich den Versuch, direct in der Nitritlösung zu titriren, in der Hoffnung, bei guter Kühlung und mit einem passenden Indicator wenigstens annähernde Resultate zu erhalten.

Ich löste etwa 1 *g* reinstes, krystallisirtes Natriumnitrit in Wasser, fügte einen Tropfen einer Lösung von Methylorange hinzu, kühlte mit Schnee und etwas Kochsalz auf 0^0 ab und liess zu der rein gelben Lösung aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zufliessen. Weder die ersten Tropfen, noch mehrere Cubikcentimeter der Säure änderten die gelbe Farbe der Lösung.[1]) Ein Geruch nach Stickstoffdioxyd war kaum zu bemerken. Die frei werdende salpetrige Säure vermag also Methylorange nicht zu röthen.

Lackmus als Indicator ergab bessere Resultate. Zwar ist der Farbenumschlag nicht so scharf wie bei Abwesenheit von Nitriten, gibt aber bei genügender Sorgfalt eine brauchbare Endreaction, besonders wenn man sich eine Vergleichslösung herstellt.

Als ich zu einer Lösung von 1 *g* krystallisirtem Natriumnitrit in 20 *cc* Wasser einige Tropfen einer empfindlichen Lackmuslösung hinzufügte, trat Blaufärbung ein, welche durch 0,2 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure in blauroth übergeführt wurde. Nun wurden 10 *cc* einer Ammoniaklösung zugegeben, welche 11,5 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure äquivalent waren. Bei der Titration in der Nitritlösung wurden 11,6 *cc* und bei einem Controlversuche ebenfalls 11,6 *cc* $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure verbraucht.

Als 10 *cc* der Ammoniaklösung zu einer Ammoniumnitritlösung zugefügt wurden, welche frisch aus äquivalenten Mengen Baryumnitrit und

---

[1]) R. T. Thomson [Chem. News **47**, 135 (1883); vergl. auch diese Zeitschrift **24**, 222 ff.] machte ähnliche Wahrnehmungen.

Ammonsulfat hergestellt war und neutrale Reaction zeigte, da wurden bei der Titration 11,4 beziehungsweise 11,45 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-Schwefelsäure verbraucht.

Sehr störend wirkt natürlich bei Lackmus die Anwesenheit von Carbonaten. Der Farbenumschlag wird ganz undeutlich, und die Flüssigkeit nach kurzem Stehen wieder blau. Da wässrige Nitritlösungen sich beim Eindampfen unter Verlust von salpetriger Säure mehr oder minder zersetzen, und die frei werdende Base durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat verwandelt wird, so enthalten salpetrigsaure Salze meist etwas Carbonat, das sich auch durch die basische Reaction der Lösung verräth. Das krystallisirte Natriumnitrit von Kahlbaum war fast rein, dagegen enthielt das krystallisirte Kaliumnitrit derselben Firma nicht unbeträchtliche Mengen von Carbonat. In diesem Falle muss man vor der Titration durch Zusatz von Baryumchlorid die Kohlensäure ausfällen und filtriren.

Ferner ist noch Folgendes zu beachten: Titrirt man bei Gegenwart von Baryumsalz mit Schwefelsäure, so reisst das ausfallende Baryumsulfat den Lackmusfarbstoff mit sich, so dass die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Gelegentlich erhielt ich einen blauen Niederschlag aus schon gerötheter Lösung. Um dieses Ausfallen des Farbstoffes zu vermeiden, muss man mit Salzsäure titriren oder durch Natriumsulfat das Baryum vorher ausfällen und am Besten auch abfiltriren.

Vielleicht noch besser als Lackmus eignet sich Aurin (Rosolsäure, Corallin) als Indicator, weil der Farbenumschlag von rosa zu farblos, beziehungsweise hellgelb schärfer ist als der von blau zu bläulichroth bei Lackmus. Das Aurin stellte ich mir nach der Vorschrift von Stutzer und Isbert[1]) selber her.

Da salpetrige Säure auf Alkohol einwirkt, so muss man trotz der geringen Löslichkeit des Aurins in Wasser eine wässrige Lösung des Indicators anwenden; die rothe Farbe des Aurins in alkalischer Lösung ist aber so intensiv, dass die geringen Spuren des Farbstoffes zur Titration genügen. Auch hier muss die Kohlensäure vorher entfernt werden.

Als ich nach dieser Methode das freie Ammoniak[2]) in einer von Kahlbaum bezogenen Ammoniumnitritlösung zu bestimmen ver-

---

[1]) Diese Zeitschrift **26**, 587.

[2]) Ammoniak wird zugesetzt, um die Lösung haltbarer zu machen.

suchte, verbrauchte ich auf 10 *cc* dieser Ammoniumnitritlösung unter Anwendung von Aurin als Indicator in 3 Versuchen 8,4 *cc*, 8,55 *cc*, 8,5 *cc* $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. Bei 3 Titrationen mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure wurden verbraucht 8,5 *cc*, 8,6 *cc*, 8,5 *cc*. Danach sind in 10 *cc* der Kahlbaum'schen Ammoniumnitritlösung 8,5 . 1,7 = 14,45 *mg* freies Ammoniak enthalten, in 1 *l* also 1,445 *g*.

Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium der kgl. technischen Hochschule, Februar 1902.

Versuche zur colorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure.

Von

J. Mai.

Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, eine Methode auszuarbeiten, die gestattet, einfach und schnell kleine Mengen von Arsenik auf colorimetrischem Wege zu bestimmen. Die bis jetzt angestellten Versuche mögen darthun, dass das angewandte Princip wohl zum Ziele führt, wenn auch die Anordnung der Ausführung noch manche Aenderung erfahren wird, bis sie sich als eine handliche Methode in der Praxis des analytischen Chemikers einbürgert. Ich gedenke die Arbeiten in diesem Sinne fortzusetzen. Eine derartige Methode kann selbstverständlich nur für ganz kleine Mengen in Betracht kommen, da nach oben hin dem Differenzirungsvermögen bald eine Grenze gesetzt ist.

Zuerst dachte ich daran, wie bei der Marsh'schen Probe die Arsenverbindung in Arsenwasserstoff überzuführen und diesen in Arsensulfid zu verwandeln. Es geschieht das Letztere jedoch erst bei so hohen Temperaturen und unter experimentell so schwierigen Bedingungen, dass von solchen Versuchen Abstand genommen wurde. Dagegen konnte eine Ueberführung in Arsenchlorür und Verwandlung des Letzteren in Arsentrisulfid leicht in quantitativem Sinne verwirklicht, und die Menge des gebildeten Schwefelarsens colorimetrisch ermittelt werden. Die ersten Versuche wurden in dem bekannten Wiborgh'schen Apparate, der zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff dient, ausgeführt, und die Anordnung bildete in gewissem Sinne eine Umkehrung seiner Methode.

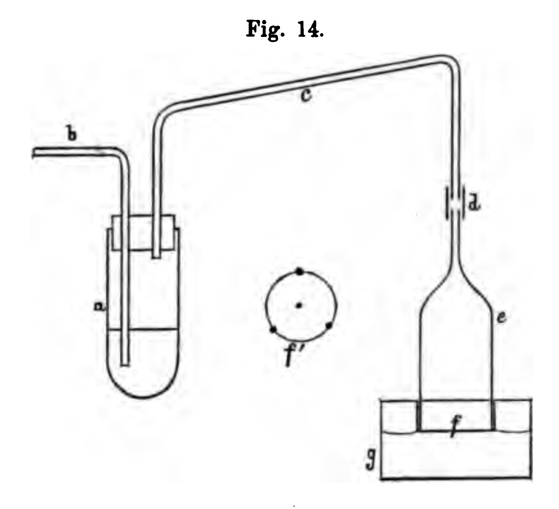
Bei Wiborgh wird der entwickelte Schwefelwasserstoff auf ein mit Cadmiumsulfat durchtränktes Tuch geleitet, während bei meinen

Versuchen das mit Salzsäuregasen flüchtige Arsenchlorür mit einem Schwefelwasserstoff abgebenden Körper in Berührung kommen sollte. Als solchen benutzte ich ein mit Zinksulfid imprägnirtes Tuch. Gut gebleichtes Baumwollentuch wird mit Zinksulfatlösung befeuchtet und Schwefelwasserstoff darüber geleitet. Bei der Destillation von 1 *mg* Arsenik mit concentrirter Salzsäure entstand in der That ein gelber Beschlag, bei geringeren Mengen blieb jedoch der Erfolg aus. Die nähere Betrachtung liess viele Fehlerquellen bei dieser Anordnung des Versuches erkennen.

Das Zinksulfid wird durch den Chlorwasserstoff zu schnell zersetzt, und der Schwefelwasserstoff mitgerissen, so dass das Arsenchlorür kein Reagens mehr vorfindet und unverändert entweicht. Ausserdem wird die Baumwolle von der Salzsäure bei längerer Einwirkung zersetzt. Jedoch könnten solche Zinksulfidstreifen in der qualitativen Analyse zum Nachweise von Arsen neben anderen Metallen ganz gute Dienste thun.

Die obigen Bedenken bewogen mich, die Versuchsanordnung zu wählen, die sich aus Figur 14 unschwer erkennen lässt. Arsentrioxyd

Fig. 14.



wird mit Salzsäure (specifisches Gewicht 1,19) in einem dickwandigen breiten Reagensglase (a) vorsichtig erwärmt und das Arsenchlorür langsam überdestillirt, während durch das Glasrohr (b) ein regelmässiger Strom von Kohlensäure eingeleitet wird, die man im Kipp-schen Apparate entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure trocknet.

Die Gase (Kohlensäure, Salzsäure, Arsenchlorür) gehen durch die U-förmige, etwas nach oben gebogene Glasröhre (c) in ein sich erweiterndes Glasgefäss (e), das einen Glasaufsatz darstellt, wie er bei der Gooch'schen Filtration in den Laboratorien gebräuchlich ist. Der untere Rand wird innen mit einer dünnen Vaselinschicht bedeckt, um ein Heraufkriechen der Flüssigkeit zu verhüten. An der Mündung wird mittelst eines Kautschukringes ein Tuch (f) in feuchtem Zustand angelegt. In die Krystallisirschale (g) wird frisch bereitetes, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gegeben.

Zuerst leitet man in der Kälte 5 Minuten Kohlensäure hindurch, um die Feuchtigkeit mit den Salzsäuregasen wegzunehmen. Ein leichter Beschlag am Glase kann durch mässiges Erwärmen entfernt werden. Dann erst nähert man das Schwefelwasserstoffwasser dem Tuche und stellt die Schale so ein, dass das Tuch durch Adhäsion mit seiner ganzen Fläche benetzt wird. Man erwärmt nun a mit ganz kleiner, leuchtender Flamme, so dass die Säure nur wenig in's Sieden kommt. Durch Aufsetzen, respective Abnehmen des Schornsteins lässt sich die Temperatur leicht reguliren. Zur Vermeidung eines Siedeverzugs habe ich etwas Platin zugegeben.

Bald bemerkt man auf der inneren Fläche des Tuches einen gelben Anflug, der je nach der Menge des Arsens an Intensität zunimmt. Gegen Ende der Operation kann die Temperatur etwas gesteigert werden, bis alle verfügbare gasförmige Salzsäure entwichen ist; ein Ueberdestilliren wässriger Salzsäure in e ist dagegen unbedingt zu vermeiden, da hierdurch ein Aufschwemmen des Schwefelarsens zu befürchten ist.

Die Dauer des Versuchs soll eine Stunde nicht überschreiten; ein unnöthiges in die Länge Ziehen hat nur den Nachtheil im Gefolge, dass der Spiegel ein wenig in das Tuch eingepresst wird.

Nach Beendigung des Versuchs entfernt man ohne Unterbrechung g, löst die Verbindung d, nimmt das Tuch vorsichtig ab und lässt den Beschlag an der Luft trocknen.

Der Kohlensäurestrom soll während des Erhitzens constant bleiben (2—4 Blasen in der Secunde). Bei dieser Arbeitsweise gab 0,1 *mg* Arsen einen deutlichen Beschlag, und bei Anwendung von 0,2, respective 0,3 *mg* waren die Unterschiede evident. Doch schon bei 0,4 *mg* stellte sich ein unvorhergesehener Missstand ein: Die Poren waren schon derart mit Schwefelarsen durchsetzt, dass die Kohlensäure nicht mehr passiren konnte, ohne kleine Mengen des Niederschlags mitzureissen, die sich

dann der Schätzung entzogen. Ich stand so vor einem Hemmniss, das unüberwindlich zu sein schien und den ganzen Erfolg in Frage stellte. Die Operation musste derart geleitet werden, dass die Kohlensäure ohne grösseren Druck hindurchging, während der Chlorwasserstoff vom Wasser gleichmässig absorbirt wurde. Durch Verwendung eines weniger dichten Gewebes glaubte ich diesem Umstande Rechnung zu tragen. Die Versuche hatten zwar nicht den gewünschten Erfolg, doch führten sie mich zur endlichen Lösung des Problems. Ich bemerkte nämlich, dass auch bei den weitmaschigsten Geweben selten Arsensulfid in das Wasser gelangte. Diese Thatsache veranlasste mich, mit einer Nadel einige Löcher in das Tuch zu stechen, und der Versuch bestätigte vollkommen meine Annahme, dass sich trotzdem alles Schwefelarsen auf der inneren Fläche absetzt, und das Wasser ganz klar bleibt. Die Anordnung der Löcher, die erst nach dem Anlegen des Tuches angebracht werden, ist aus Figur 14 (f^1) ersichtlich.

Nun konnten die Versuche bis zu 1 *mg* ohne Störung fortgesetzt werden. Es erfordert freilich einige Uebung, den Kohlensäurestrom und das Sieden der Salzsäure so zu reguliren, dass weder ein Zurücksteigen des Wassers erfolgt, noch unnöthig viel Gas entweicht.

Zur Aufstellung einer Probescala wurden 1,32 *g* weisser Arsenik (purissimum) in Soda gelöst, mit Salzsäure angesäuert und auf 1 *l* verdünnt. 1 *cc* der Flüssigkeit entspricht alsdann 1 *mg* Arsen. Aus einer in $^1/_{100}$ Cubikcentimeter eingetheilten Pipette wurden 0,1, 0,2, 0,3 et cetera bis 1 *cc* abgemessen und zur jeweiligen Destillation verwendet. Von 0,1 bis 0,6 *mg* sind die Unterschiede bei einem Plus von 0,1 *mg* in den erhaltenen Spiegeln auch für das ungeübte Auge leicht erkennbar. Von da an ist eine Zunahme der Intensität erst bei einer Differenz von 0,2 *mg* wahrzunehmen.

Bei den Spiegeln nimmt die Pigmentschicht von innen nach aussen hin etwas zu, was jedoch der Schätzung keinen Eintrag thut. Wird das Wirkungsfeld f verkleinert, so können auch noch geringere Mengen von Arsen erkannt werden.

Schliesslich gelingt es, durch geeignete Behandlung der Spiegel mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung an Stelle des Schwefelarsens Schwefelsilber zu substituiren. Hierdurch werden dieselben zwar bedeutend verschärft, doch die Unterschiede verschwinden bald, da die obere Grenze schon bei 0.5 *mg* erreicht zu sein scheint.

Bern, im Februar 1902.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

- - - - -

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Die Wirkung des Kohlensäureanhydrids auf Eisencyankalium ist neuerdings von Guido Gigli[1]) studirt worden.

Der Verfasser fand, im Gegensatz zu E. Jacquemin[2]), dass das gelbe Eisencyankalium durchaus nicht so beständig gegen Kohlensäure ist, als bisher angenommen wurde.

Beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch eine kalte Lösung von reinem Eisencyankalium erhielt Gigli nur eine schwache Trübung, in der Hitze aber war die Bildung eines grün gefärbten Niederschlags zu beobachten, und durch Destillation konnte Cyanwasserstoffsäure in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. Der Niederschlag vermehrt sich auch durch längeres Kochen nicht, filtrirt man ihn jedoch ab und leitet neuerdings Kohlensäure ein, so findet eine neue Ausscheidung statt. Das Aussehen des Niederschlags ist demjenigen ähnlich, welchen man bei der Darstellung von Blausäure aus Eisencyankalium und verdünnter Schwefelsäure erhält, auch die Zusammensetzung, $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ ist die gleiche, ebenso die Veränderung an der Luft.

Die Veränderung der Ferrocyankaliumlösungen an der Luft, Blaufärbung an dem Flaschenhalse und am Stopfen, erklärt Gigli durch die Einwirkung der Kohlensäure der atmosphärischen Luft. Schwefeldioxyd wirkt ganz ähnlich wie Kohlensäure, aber viel energischer, so dass, wenn man den Niederschlag immer wieder abfiltrirt, eine vollkommene Zersetzung erzielt wird.

Zur Untersuchung des technischen Calciumcarbids sind mehrere Vorschläge gemacht worden.

---

1) Chemiker-Zeitung **22**, 775.
2) Annales Chim. et Phys. [5 Sér] 4, 135.

Lunge und Cedercreutz[1]) beschreiben einen Gasometer, der ein Auffangen des Acetylens und Messen desselben bei gewöhnlicher Temperatur und dem herrschenden Druck ermöglicht. Derselbe ist ein oben offener, mit concentrirter Kochsalzlösung gefüllter Blechcylinder, in dem eine Blechglocke schwebend gehalten wird. Das Gas wird aus dem Entwickler entweder von oben oder durch ein gebogenes Rohr von unten in die Glocke eingeführt. Der Gasometer besitzt im Deckel einen Auslasshahn und die Glocke einen Zeiger, der auf einer Scala spielt und das Volumen des Gases markirt. Die Kochsalzlösung wurde gewählt, weil reines Wasser ein bedeutendes Gasquantum absorbirt.

Zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs im Acetylen leiten die Verfasser das Gas durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Die gebildete Phosphorsäure wird mit schwefelsäurefreier Magnesiamixtur gefällt, im Filtrat hiervon wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Das Carbid (50 *g*) wird in einem mit Tropftrichter und Gasentbindungsrohr versehenen Kolben von $^1/_2$ *l* Inhalt mittelst Wassers zersetzt, und zwar lässt man dieses so eintropfen, dass die Entwicklung innerhalb 3 Stunden beendet ist. Die Absorption wird in einem Zehnkugelrohr bewirkt, das mit einer 2- bis 3 procentigen Hypochloritlösung gefüllt ist.

Der Bestimmung der Gasausbeute haben auch F. Fuchs und F. Schiff[2]) ihre Aufmerksamkeit geschenkt. Die Verfasser entwickeln das Gas aus einer dreifach tubulirten, mit Thermometer, Tropftrichter und Gasentbindungsrohr versehenen Flasche und leiten es in eine 15 *l* fassende Glasflasche, welche mit Wasser und einer 15 *mm* hohen Schicht Olivenöl gefüllt ist. Olivenöl absorbirt etwa 48 $^0/_0$ seines Volumens an Acetylen. Obgleich nun letzteres nicht in das Wasser, sondern über der Oelschicht eingeleitet wird, wird von dem Wasser aus dem Oel auch ein Theil Acetylen absorbirt. Die Menge beträgt während der Dauer eines Versuches zwischen 1,5 bis 2 $^0/_0$ des entwickelten Gasvolumens. Beides muss bei der Bestimmung berücksichtigt werden.

Um einen Ueberdruck nach dem Tropftrichter hin während der Gasentwicklung zu vermeiden, ist die Glasflasche mit einem in eine

---

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 651.

2) Chemiker-Zeitung **21**, 875.

tiefer stehende Flasche mündenden Heber verbunden, den man bei den ersten in die Woulfe'sche Flasche fallenden Wassertropfen in Wirksamkeit treten lässt.

Die Verfasser verwenden 30 *g* Carbid in Stückchen. Nach beendeter Zersetzung lässt man aus einem Becherglas Wasser in den Apparat mittelst des Hebers zurücksteigen. Steigt kein Wasser mehr zurück, und ist die Anfangstemperatur in dem Entwicklungsgefäss wieder erreicht, dann steht das Gas unter dem herrschenden Druck.

1 *kg* Carbid der Neuhauser Fabrik lieferte 286,8 bis 297,6 *l* Gas, reines Carbid würde 348,8 *l* ergeben.

Einen Apparat einfachster Construction zu dem schon genannten Zweck beschreiben noch Magnanini und Vannini[1]). Es ist ein etwa in der Mitte kugelförmig erweitertes, sehr weites, unten geschlossenes Glasrohr. Etwas über dem unteren Ende ist das Rohr ein wenig eingeschnürt, so dass sich ein Metalltrichterchen einsetzen lässt, welches etwa herabfallende Carbidtheilchen aufnimmt. Durch einen seitlichen Ansatz am unteren Ende steht das Rohr mittelst Gummischlauchs mit einem Niveaurohr in Verbindung. Das weite Glasrohr ist oben mit einem Gummistopfen geschlossen; durch diesen ist ein Draht gesteckt, an dessen unterem, hakenförmigem Ende ein Eimerchen mit Siebboden hängt. In dieses bringt man das Carbid und schiebt den Draht so tief ein, dass es mit der in dem Glasrohr enthaltenen Flüssigkeit in Berührung kommt. Auch hier ist Salzwasser statt des reinen Wassers verwendet worden.

Ein Verfahren um Acetylen, neben anderen Gasen[2]), mit Silbernitrat zu bestimmen, wird von Chavastelon[3]) beschrieben. Dasselbe beruht darauf, dass Acetylen mit Silbernitrat unter Austritt von Salpetersäure aus dem letzteren und Bildung einer chemischen Verbindung reagirt:

$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = C_2Ag_2NO_3Ag + 2\,HNO_3.$$

Die gebildete freie Salpetersäure kann dann ermittelt werden.

Einen Dephlegmationsaufsatz hat G. Berlemont[4]) nach den Angaben von Lebel construirt. Die Vorrichtung beruht auf dem gleichem

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 1115.
[2]) Diese dürfen selbstverständlich auf Silbernitrat nicht einwirken.
[3]) Chemiker-Zeitung **21**, 630.
[4]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Série] **18**, 674.

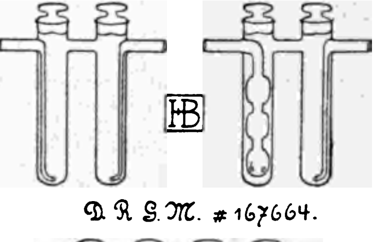
Princip wie die Schlösing'sche[1]), das heisst sie stellt gleichfalls ein durch Luftkühlung wirkendes Schlangenrohr dar. Dasselbe geht unten und oben in ein grades Rohr über, so dass der Aufsatz, wie jeder gewöhnliche, mittelst eines Korks auf ein Siedekölbchen aufgesetzt werden kann, und ist oben mit einem seitlichen Ableitungsrohr für die Dämpfe versehen. Von dem Schlösing'schen Dephlegmator unterscheidet sich der Berlemont'sche ferner dadurch, dass nur zwei, dafür aber verhältnissmässig weite und flache Windungen vorhanden sind.

Einen Apparat zur Bestimmung des Nitratstickstoffs nach Schlösing's Methode, hat C. Davidson[2]) beschrieben. Die Vorrichtung stellt eine Abänderung der von de Koninck[3]) angegebenen dar.

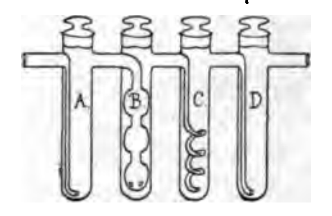
Das Entwicklungsgefäss hat die Form eines gewöhnlichen Destillationskolbens, dessen Ansatzrohr abwärts gebogen ist. Der Hals des Gefässes ist durch einen Stopfen mit Hahntrichter verschlossen. Der abwärts gebogene Ansatz steht mit einem längeren dünnen Rohr in Verbindung, das zu einem modificirten Schiff'schen Nitrometer führt. Letzteres ist durch ein mit dem oberen Theil verbundenes ⊣-Rohr mit einer Gasbürette verbunden. Das Gas fängt Davidson über Natronlauge auf, um die geringe Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser zu umgehen.

Eine neue Form von Trocken-, Absorptions- oder Waschröhren hat E. Spatz[4]) angegeben. Dieselben sind sowohl zur Beschickung mit festen, als auch mit flüssigen Stoffen geeignet. Ihre Construction ergibt sich ohne weiteres aus den Figuren. Die Röhren sind sehr compendiös und sollen dadurch, dass die Verbindungsröhren mit den Ansatzröhren in einer Richtung liegen, weniger leicht zerbrechlich sein als die gewöhnlichen U-Röhren.

Fig. 15.



D. R. G. M. # 167664.



[1]) Vergl. z. B. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl. 2, 680.
[2]) Chem. News 81, 97.
[3]) Diese Zeitschrift 33, 200.
[4]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 8, 93; vom Verfasser eingesandt.

Die unter Gebrauchsmusterschutz gestellten Röhren werden von Heinrich Besser in Dortmund und Stützerbach geliefert.

Ueber die Herstellung arsenfreier Reagentien macht Joseph Habermann[1]) Mittheilungen.

Salzsäure wird, wie dies auch schon früher von anderer Seite vorgeschlagen wurde, unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali destillirt. Man legt so viel Wasser vor, dass, wenn zwei Drittel bis drei Viertel der Säure übergegangen sind, eine 20- bis 25 procentige Säure erhalten wird.

Will man die Säure frei von Chlor haben, so verwirft man den zuerst übergehenden Theil der Säure und wechselt die Vorlage, wenn eine farblose nicht durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit destillirt.

Arsenfreies Ammoniak kann nach folgendem Verfahren leicht erhalten werden:

1 *l* des Handelsproductes wird mit einigen Cubikcentimetern einer nicht zu verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt und in eine Menge Wasser destillirt, die etwa $^2/_3$ des Volumens des angewandten Ammoniaks ausmacht. Zweckmässig verwendet man noch eine kleine, mit destillirtem Wasser gefüllte Waschflasche, die aber so construirt ist, dass keine Waschflüssigkeit in den Destillirkolben zurücksteigen kann.

Schwefelammonium bereitet Habermann aus dem nach gegebener Vorschrift gereinigten Ammoniak durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, der nach Jacobson[2]) durch Jod von Arsen befreit ist.

Zur Entwickelung chemisch reinen, speciell von Wasserstoff und Arsen freien Schwefelwasserstoffs schlägt Joseph R. Michler[3]) vor, als Ausgangsmaterial Calciumsulfhydratlauge von 19—20° Bé. und Salzsäure zu verwenden. Letztere lässt man aus einem höher gestellten Gefäss am Boden der Sulfhydratlauge eintreten.

Zur Herstellung eines empfindlichen Lackmuspapiers empfiehlt Willy Wobbe[4]) bestes schwedisches Fliesspapier und bestes Postpapier nach der Vorschrift des Dieterich'schen Manuals zu entsäuern und zu trocknen. Andererseits werden 100 *g* vom besten Lackmus einmal

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 201.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 322.

[3]) Chemiker-Zeitung **21**, 659.

[4]) Apotheker-Zeitung **14**, 126; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel etc. **2**, 806.

mit 500 dann noch zweimal mit je 250 *cc* absolutem Alkohol je eine halbe Stunde gekocht, und der verbleibende Rückstand mit 1000 *cc* destillirtem Wasser während 24 Stunden macerirt, filtrirt, und das Filtrat in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wird mit Phosphorsäure bis eben roth versetzt und zur Herstellung von rothem Papier benutzt. Die zweite Hälfte wird wieder in zwei Hälften getheilt; die eine Hälfte wieder mit Phosphorsäure versetzt bis zur Röthung und mit dem übrigen Theil vereinigt; sie dient für blaues Lackmuspapier.

Das so hergestellte Papier soll noch empfindlicher sein als das nach Dieterich bereitete; die erhöhte Empfindlichkeit soll durch die Entfernung eines rothen indifferenten Farbstoffs, der übrigens auch nach verschiedenen anderen Vorschriften beseitigt wird, erreicht sein.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Ueber die Bestimmung des Silbers und Golds. Im Anschluss an das frühere Referat [1]) berichte ich weiter über denselben Gegenstand.

In letzter Zeit werden dem Markte von Australien her Erze zugeführt, die unter dem Namen »Concentrates« Verhüttung finden und etwa die folgende Zusammensetzung haben: 66—68 % Blei, 6—8 % Zink, 8—10 % Kieselsäure und Eisen und 12—14 % Schwefel. Der Silbergehalt schwankt zwischen 80 und 90 *g* pro 100 *kg* Erz. Zu seiner Bestimmung benutzt man in der Regel die Eisentiegelprobe, indem man in folgender Weise verfährt. Man bringt 25 *g* Erz mit 20 *g* einer Mischung von drei Theilen calcinirter Soda, zwei Theilen Borax und etwa ein Procent Weinstein in einen vorgewärmten Eisentiegel, überdeckt die Masse mit einer Schicht von 60 *g* dieser Mischung und schmilzt in einem Windofen. Der sich ergebende Blei-Silberregulus wird alsdann abgetrieben und das Silber gewogen. Neben dieser Methode gebraucht man vereinzelt auch die Ansiedeprobe, welche jedoch abweichende Resultate, und zwar regelmässig auf 100 *kg* Erz 2 *g* Silber mehr ergibt.

H. Nissenson [2]), welcher die Ursache dieser Differenzen aufzuklären suchte, hat nun gefunden, dass das bei der Ansiedeprobe

1) Diese Zeitschrift **41**, 300 (1902).

2) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **59**, 572.

erhaltene Silberkorn wesentliche Mengen von Blei, Wismuth und Kupfer enthält. Diese Verunreinigungen stammen jedoch nicht aus dem Erz, in welchem sich fast keine Spur von Wismuth nachweisen liess, sondern aus dem Probirblei, das bei der Ansiedeprobe in grossen Mengen zugeführt wird. Bei der Eisentiegelprobe war dagegen nur eine erheblich geringere Menge, etwa ein Viertel, der Verunreinigungen nachweisbar; dieselben rührten aus den Erzen selbst her und bestanden aus Blei und Spuren von Kupfer.

Ueber den Werth der Ansiedeprobe und der Tiegelprobe bei der Bestimmung des Silbers in Erzen sind die Ansichten sehr getheilt, und es wird für jeden einzelnen Fall zu entscheiden sein, welches Verfahren den Vorzug verdient.[1])

Dass bei den Schmelzprocessen der Silberverlust mit zunehmendem Kieselsäuregehalt der Schlacke steigt, ist bekannt und durch Versuche von Furman und Dewey bestätigt worden. Es zeigte sich auch, dass der Silberverlust fast constant bleibt, wenn neben Kieselsäure Schwefeleisen zugegen ist.

Um den Einfluss der Kieselsäure beim Ansieden festzustellen, hat Lester Strauss[2]) Silber von 0,99 Feinheit mit reinen Erzen (Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz), Schwefel, Kieselsäure, Probirblei bei circa 900—1000° C. angesotten, wobei die Menge des Silbers und des Probirbleis möglichst dieselbe war. Wie aus den Untersuchungen des Verfassers hervorgeht, ist das Verhalten der Sulfide beim Ansieden mit Kieselsäure und Silber durchaus nicht gleichmässig und von der Natur des Erzes abhängig. Die Ursache dieses Einflusses muss noch festgestellt werden, jedenfalls aber verursacht bei der Ansiedeprobe von reinem Silber und Blei eine Vermehrung des Kieselsäuregehaltes einen erhöhten Silberverlust. Auch bei Gegenwart von Schwefeleisen vergrössert hoher Kieselsäuregehalt den Silberverlust in der Schlacke: bei geringen Kieselsäuremengen aber drückt das Schwefeleisen den Verlust herunter.

Wie A. Girard[3]) mittheilt, geben tellur- und schwefelhaltige Mineralien ihr Gold auch nach dem Rösten und Entschwefeln nur schwer an das Bleikorn ab, dagegen leicht, wenn man 0,1—0,2 *g* Silber zugibt.

Bei der Prüfung sehr armer Erze auf Gold und Silber bedient man sich zur Feststellung des Gewichtes der sehr kleinen Gold- und Silber-

---

[1]) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **54**, 122.

[2]) Proc. American Inst. of Min. Eng. 1900; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 275.

[3]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 287; durch Chem. Centralblatt **71**, II, 691.

körner, welche vor dem Löthrohr oder in der Muffel erblasen werden, des Mikroskops, indem man unter Anwendung eines Messapparates den Durchmesser der Körner bestimmt und deren Gewicht berechnet.[1]) Ein wesentliches Erforderniss der Methode ist die Herstellung eines Korns, das möglichst genaue Kugelgestalt besitzt. Dies erreicht C. A. Goyder[2]), indem er das Gold mit einer Borsäureperle aufnimmt und diese vor dem Löthrohr erhitzt.

Nach einer früheren Arbeit von J. St. Curtis[3]) ergibt sich bei der Bestimmung des Silbers ein Korn von kugelförmiger Gestalt, wenn man den in der Muffel bis zur Grösse von Schrot Nummer 7 abgetriebenen Bleikönig nach dem Reinigen auf eine Löthrohrkapelle aus feinster geschlämmter Knochenasche bringt und unter Anwendung eines mechanischen Löthrohrs bei nicht zu hoher Temperatur zu Ende treibt. Curtis gibt die genaue Beschreibung eines Messapparates, dessen er sich bei seinen Versuchen bediente.

Nach G. Tate[4]) werden 100 Theile goldführenden Quarzes mit 200 Theilen Bleiglätte, 200 Theilen kohlensaurem Natron und 4—5 Theilen Weinstein geschmolzen; durch Streuen von etwas mit Bleiglätte gemischtem Weinstein auf die Masse wird eine theilweise Reduction des in der Schlacke enthaltenen Bleioxyds bewirkt, wodurch noch Spuren von Gold aus der Schlacke dem geschmolzenen Metall zugeführt werden. Hierauf wird die Schmelze ausgegossen, und die Schlacke nochmals unter Zusatz von etwas Weinstein geschmolzen. Das bei beiden Schmelzen sich ergebende Metall wird in einer Kapelle bei oxydirender Flamme abgetrieben, die Gold-Silberlegirung in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure behandelt, die Lösung abgegossen, und das Gold durch Decantation mit Wasser gereinigt. Alsdann wird der Tiegel gelinde erhitzt, das Gold mit einem dünnen Schnitzel von reinem Blei aufgenommen, indem man das letztere auf den Boden des Tiegels drückt, und in einer kleinen Kapelle abgetrieben. Es verbleibt nun, sofern kein Platin vorhanden ist, ein Körnchen von reinem Gold, dessen Durchmesser mit Hülfe des Mikroskops bestimmt wird.

Nach dieser Methode gelingt es, bei günstigen Bedingungen unter Anwendung von 15—60 *g* kieselsäurehaltigem Erz noch 0,1 *mg* Gold

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 434 (1877).
[2]) Diese Zeitschrift **39**, 188 (1900).
[3]) U. S. Geological Survey 1886; durch Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung **47**, 3.
[4]) Chem. News **61**, 43, 54 u. 67.

zu bestimmen, selbst bei Gegenwart von Kupfer, Arsen, Antimon, Zink und Schwefelverbindungen; auch bereits unter Anwendung von 0,65 *g* eines Gesteins wird sich bei einem Gehalt von 0,001 % Gold das letztere von geschickter Hand nachweisen und annähernd bestimmen lassen. In Legirungen, welche Spuren von Silber enthielten, gelang der Nachweis von einem Millionstel Gran oder 0,000065 *mg* Gold.

Die Methode erfordert vor allem die Verwendung einer gold- und silberfreien Bleiglätte. Man erhält eine solche durch fractionirte Reduction von möglichst reiner Bleiglätte mit etwas Weinstein; nach dreimaliger Wiederholung der Schmelze hinterbleibt gold- und silberfreie Glätte, welche zur Herstellung von Blei mit Weinstein und etwas Holzkohle reducirend zu schmelzen ist.

Der Verfasser hat weiter die bei den verschiedenen Operationen stattfindenden Goldverluste bestimmt. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass bei der Trennung des Golds vom Silber mechanische Verluste beim Decantiren entstehen, ausserdem werden kleine Mengen von Gold gelöst, und zwar ist der Verlust um so grösser, je mehr Silber vom Gold zu trennen ist. Beim Abtreiben findet fast kein Verlust statt; geringe Verluste entstehen bei dem Extrahiren sehr geringer Mengen Gold aus Silicaten.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Gold und Silber in kupferhaltigen Producten hat C. Whitehead[1]) eine Combination des nassen und trockenen Verfahrens vorgeschlagen, und A. R. Ledoux[2]) hat ein abgeändertes Verfahren beschrieben, welches neben der directen Ansiedeprobe in den Vereinigten Staaten gebräuchlich ist.

L. D. Godshall[3]) verfährt bei Anwendung des trockenen Weges in der Weise, dass er nach dem Ansieden und Abtreiben bei sehr kupferreichen Substanzen das Ansieden wiederholt und ausserdem die Schlacken und Kapellen probirt. Die sich ergebenden Silberkörner werden schliesslich zusammengerechnet, das in denselben noch zurückgehaltene Kupfer wird bestimmt und in Abzug gebracht.

Für den nassen Weg löst man in Salpetersäure, sammelt das feine ungelöste Gold in Bleisulfat, welches durch Bleiacetat und Schwefelsäure erzeugt wird, und filtrirt nach 12—24 Stunden. Im Filtrate fällt man

---

1) Diese Zeitschrift **33**, 105 (1894).

2) Diese Zeitschrift **39**, 185 (1900).

3) Transactions of the American Inst. of Min. Engin. 1900. durch Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung **59**, 455. — Chem. Centralblatt **71**, II, 992.

das Silber als Chlorid oder Bromid, sammelt dieses in Bleisulfat oder Bleibromid, filtrirt und behandelt den getrockneten Inhalt beider Filter nach dem Ansiedeverfahren. Man kann auch die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure verdampfen und in die verdünnte Lösung ganz kurze Zeit Schwefelwasserstoff einleiten; das in Lösung gegangene Gold wird hierbei durch das Kupfersulfid gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und der getrocknete Inhalt des Filters nach dem Verbrennen des letzteren bei niederer Temperatur in üblicher Weise angesotten.

Wie aus einer Mittheilung von Randolph Van Liew[1]) hervorgeht, ergab die nach der Ansiedeprobe ausgeführte Silberbestimmung in Kupferbarren ohne Correctur um mehr als 4,43 % zu niedrige Resultate. Bei Anwendung der vereinigten nassen und trockenen Probe betrug der Silberverlust wenigstens 3,0 %, während sich der durchschnittliche Goldverlust bei diesem Verfahren im Vergleiche mit der Ansiedeprobe auf 21,8 % belief.

Die Ausführung der vereinigten nassen und trockenen Methode war bisher im Wesentlichen die folgende: Die dreifach zu je einer Probirtonne ausgewogenen Proben wurden in Bechergläsern kurze Zeit der Einwirkung eines Gemisches von 200 *cc* Wasser mit 100 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, worauf man auf einem Wasserbade auf 80° C. erwärmte und nach einer Stunde vollständige Lösung erzielte. Nach $2^1/_2$ Stunden nahm man die Gefässe vom Wasserbade, kühlte ab und fügte nun normale Kochsalzlösung hinzu, wobei man 2—3 *cc* mehr hinzufügte, als zur Ausfällung des Silbers erforderlich war. Am nächsten Morgen wurde der Chlorsilberniederschlag auf ein doppeltes Filter abfiltrirt und die noch feuchten Filter in $2^1/_2$ zölligen, circa 6 *g* Probirblei enthaltenden Ansiedescherben in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur verascht Nach der Beschickung mit mehr Probirblei, Bleiglätte und Borax wurde bei dunkler Glühhitze annähernd 20 Minuten lang angesotten, bis die Bleikönige etwa 4 *g* wogen. Letztere wurden dann bei einer Temperatur abgetrieben, bei welcher sich genug Federglätte bildete, um die Gold-Silberkörner vollständig damit zu umschliessen.

Van Liew, welcher die Ursachen der bei dieser Methode stattfindenden Silber- und Goldverluste zu ermitteln suchte, fand, dass der

---

[1]) Eng. and Min. Journal, New-York, **69**, 469 und 498; durch Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung **59**, 392 und 405.

Silberverlust während des Abtreibens sehr bedeutend durch die Beschaffenheit der Kapellen beeinflusst wird. Bei Anwendung von Kapellen aus extrafeiner Knochenasche, die erst bei einem Falle aus 3 Fuss Höhe zu Bruch gingen, war der Silberverlust durch Verflüchtigung und Kapellenraub geringer (im Durchschnitt 0,98 %), als wenn Kapellen aus mässig grober Knochenasche und geringerer Festigkeit benutzt wurden. Der Verlust beim Ansieden betrug 0,0—0,2 %.

Van Liew hat ferner in Betreff der Goldverluste festgestellt, dass salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure lösend auf Gold einwirkt. Der Betrag des Goldverlustes ist abhängig von der Menge der gebildeten salpetrigen Säure und namentlich auch von der Temperatur, so dass es geboten ist, die Auflösung des Kupfers bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Eine weitere Reihe von Versuchen des Verfassers hat dagegen ergeben, dass selbst ein grösserer Ueberschuss von normaler Kochsalzlösung bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure keine lösende Wirkung auf Gold ausübt. Erst wenn das specifische Gewicht der Salpetersäure enthaltenden Lösung sich 1,4 nähert, scheint überschüssige Kochsalzlösung das Gold anzugreifen.

Die von Van Liew ausgearbeitete Methode, durch welche die erwähnte Löslichkeit des Goldes in einer salpetrige Säure enthaltenden Salpetersäure verhindert und gleichzeitig der Silberverlust auf das thunlichst niedrige Maass beschränkt wird, ist nun die folgende:

Die doppelt zu je einer Probirtonne ausgewogenen Kupferproben werden an einem kühlen Ort mit 350 *cc* sehr kalten Wassers und 100 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht behandelt. Die Auflösung des Kupfers geht unter diesen Umständen sehr langsam vor sich, und man muss nach 18 bis 20 Stunden durch einen, je nach der Feinheit der Bohrspäne oder Granalien, zwischen 0 *cc* und 30 *cc* schwankenden Zusatz von Salpetersäure den Rest des Kupfers in Lösung bringen, was nach 24 bis 26 Stunden erreicht wird. Anstatt die nitrosen Gase durch Erhitzen zu vertreiben, leitet man vermittelst einer ausgezogenen Glasröhre 20 bis 30 Minuten lang einen Luftstrom unter einer Pressung von 2 Unzen durch die Flüssigkeit. Alsdann fügt man zu der kalten Kupfernitratlösung normale Kochsalzlösung hinzu, und zwar 2 bis 4 *cc* mehr, als zur Ausfällung des vorhandenen Silbers erforderlich ist. Am nächsten Tage wird das Chlorsilber abfiltrirt, bis in die Spitze des Filters hinein gewaschen und mit 4 bis 6 *g* Probirblei bedeckt; nach dem Abtropfen werden die Filter in $2^1/_2$zölligen, etwa 1 *g* Probirblei

enthaltenden Scherben getrocknet und in einer noch nicht bis zum beginnenden Rothglühen erhitzten Muffel nur bis zum Verschwinden der gelben Flamme verbrannt, worauf man die Scherben herausnimmt und die Papierkohle ausserhalb des Ofens bei einer so niedrigen Temperatur abglimmen lässt, dass kein Verlust an etwa reducirtem Silber stattfinden kann. Nachdem das Papier nach 20 Minuten völlig verascht ist, setzt man kein Probirblei, sondern 3 bis 4 *g* Bleiglätte und 3 bis 4 *g* Borax hinzu. Da das Ansieden hier nicht den Zweck hat, Verunreinigungen durch Verschlackung zu entfernen, sondern nur dazu dient, das Gold und Silber im Blei anzusammeln, kann die Schlacke ausgegossen werden, sobald sie heiss genug ist. Die sich ergebenden, 4 bis 5 *g* schweren Bleikönige werden sodann unter Bildung reichlicher Mengen von Federglätte abgetrieben; man lässt die Körner bei ihrer Schmelztemperatur abblicken, bei welcher sicher jede Spur von Blei entfernt ist, sofern keine anderen Verunreinigungen zugegen waren.

Die Silberverluste, welche bei derartig ausgeführten Proben beobachtet wurden, betrugen 1,6 bis 2,4 %, während der Goldverlust auf 0 bis 0,5 % herunterging.

Ueber die Fehlerquellen bei dem Probiren des Feingoldes liegen verschiedene Arbeiten vor. P. Charpentier[1]) hat durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, in welchen Fehlergrenzen sich die Resultate bewegen, wenn die bekannten Vorsichtsmaassregeln nicht beachtet werden.

T. K. Rose[2]) hat in Uebereinstimmung mit früheren Angaben gefunden, dass der Goldverlust mit steigender Temperatur zunimmt und bei 1250° C. etwa viermal so gross ist als bei 1100° C., während derselbe bei 1075° C. unbedeutend und bei 1045° C. anscheinend gleich Null ist.[3]) Eine Atmosphäre von Kohlenoxydgas erhöht den Goldverlust, in einer Leuchtgasatmosphäre ist derselbe dagegen nur gering. Die Flüchtigkeit des Goldes scheint durch die Gegenwart jeder Verunreinigung, selbst des Platins, vermehrt zu werden. Die flüchtigen Metalle, durch welche nur ein verhältnissmässig geringer Betrag des Goldes fortgeführt wird, lassen sich auch bei sehr hoher Temperatur nicht vollständig entfernen; Kupfer scheint sich dagegen leicht zu verflüchtigen, nimmt jedoch

---

1) Comptes rendus **108**, 612.

2) Journal of the chemical Society **63**, 714.

3) Das Messen der Temperaturen erfolgte unter Anwendung eines thermoelektrischen Pyrometers (bestehend aus einem Platin- und Rhodiumplatinpaar) oder mittelst des optischen Pyrometers von Le Chatelier.

Gold, vielleicht in Form einer flüchtigen Legirung, mit sich. Bemerkenswerth ist, dass Verunreinigungen, welche die Oberfläche des Metallkorns in der Kapelle abflachen, den Goldverlust erhöhen, während ein kugelförmig bleibendes Korn nur wenig Gold verliert. Ein über das Metallkorn hinstreichender Luft- oder Leuchtgasstrom wird den Verlust nicht steigern, sofern die Oberfläche des Metalls dabei nicht verändert wird.

A. Bock[1]) kommt bei Untersuchungen über die Genauigkeit des üblichen Goldprobirverfahrens zu dem Schlusse, dass die dokimastische Goldprobe den heutigen Anforderungen nicht mehr entspricht, und daher eine Analyse des Goldes vorzuziehen ist.

Die Analyse wird von Bock in folgender Weise ausgeführt: 2—3 *g* des getrockneten Fällgoldes oder fertig geschmolzenen Goldes werden in bekannter Weise gelöst und nach Abscheidung von etwa gebildetem Chlorsilber so weit eingedampft, bis sich eben metallisches Gold abzuscheiden beginnt. Man setzt dann etwa 10 *cc* Salzsäure hinzu, verdampft wie zuvor und verdünnt sofort mit einer in einem Becherglase bereit gehaltenen, concentrirten, heissen Lösung von Oxalsäure. Hierauf giesst man den Inhalt der Schale in das Becherglas zurück, spült mit Wasser nach und lässt einige Tage zum Ausscheiden des Goldes stehen.

Nach beendeter Ausfällung filtrirt man die erhitzte Lösung in ein geräumiges Becherglas, ohne jedoch den Goldschlamm auf das Filter zu bringen, und decantirt mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Man erhitzt nun den neutralen Goldschlamm mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht zum Kochen, verdünnt dann mit kochendem Wasser und filtrirt durch dasselbe Filter in ein zweites Becherglas. Nachdem man das Kochen mit Salpetersäure noch zweimal wiederholt hat, decantirt man wieder mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaction und prüft sodann das Gold auf etwa noch vorhandenes Chlorsilber, indem man es eine Stunde mit Ammoniak behandelt und die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure ansäuert. Das salpetersaure Filtrat wird nun zur Trockne verdampft, mit einem Tropfen Salpetersäure und etwas heissem Wasser wieder aufgenommen und der ersten oxalsauren Flüssigkeit hinzugefügt, nachdem diese mit Schwefelwasserstoff nahezu gesättigt ist. Nach nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff lässt man zwei Tage stehen, damit sich die Trübung vollständig absetzt. Alsdann bringt man die Schwefelmetalle auf ein Filter,

[1]) Chemiker-Zeitung **21**, 973.

wäscht aus und löst dieselben in heisser Salpetersäure; das ausgewaschene Filter wird verascht, und die Asche der salpetersauren Lösung hinzugefügt. Die letztere wird verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser aufgenommen und in einer Verdünnung von etwa 50 *cc* der Elektrolyse unterworfen. Als Elektroden dienen zwei an Platindrähten aufgehängte Platinbleche von nicht ganz $^1/_{20}$ *mm* Dicke, etwa 1400 *qmm* Oberfläche und einem Gewichte von 0,55 *g*. Bei einem Bleigehalte von über 4 *mg* ist eine Anode von etwas grösserer Oberfläche zu benutzen. Während der Elektrolyse, welche nicht zu lange fortgesetzt werden darf, ist es erforderlich, dem Elektrolyten von Zeit zu Zeit einen Tropfen starke Salpetersäure zuzusetzen. Es genügt, alle in saurer Lösung an der Kathode fallenden Metalle insgesammt zu wägen und das an der Anode ausgeschiedene Bleihyperoxyd, mit $\frac{86,6}{100}$ multiplicirt, hinzuzurechnen.

Zur weiteren Bestimmung des Nickels prüft man das oben erhaltene schwefelwasserstoffhaltige Filtrat mit Schwefelammonium und bringt einen etwa sich ergebenden Niederschlag zu der salpetersauren, der Elektrolyse unterworfenen Lösung, welche nun zur Trockne verdampft, mit Ammoniak und etwas schwefelsaurem Ammoniak versetzt und dann wiederum der Elektrolyse unterworfen wird. Die gefundenen Gesammtmetalle, vom Golde abgezogen, ergeben den effectiven Feingehalt.

Bei Anwendung der Probirmethode hält Bock das Abtreiben bei bankfähigen Goldbarren für überflüssig und empfiehlt zwei Proben à 500 *mg* Feingold mit je 1300 *mg* Silber in vorgewärmten kleinen Graphittiegeln unter Bedecken direct zusammenzuschmelzen. Nach dem Erkalten werden die Gold-Silberkörner in üblicher Weise gestreckt, gerollt und abermals geschmolzen, da bei einmaligem Schmelzen selten eine homogene Legirung erhalten wird. Bock[1]) schlägt weiter vor, die nach der zweiten Schmelze ich ergebenden Goldröllchen unter Anwendung des elektrischen Stroms vollständig von fremden Metallen zu befreien. Zu diesem Zweck werden die Goldröllchen in einem siebartigen Platingefäss, welches als Anode dient, und unter Anwendung von verdünnter Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und 6 Volumen Wasser) als Elektrolyten der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, dessen Stärke etwa dem bei der Kupferprobe angewandten gleich ist. Nach etwa 10 Minuten wird

[1]) Chemiker-Zeitung **22**, 358.

das die Röllchen enthaltende Platingefäss mit Wasser abgespült und darauf einige Minuten in kochendes Wasser eingetaucht, nochmals abgespült, die Röllchen in Thontiegeln getrocknet, geglüht und gewogen.

Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms lösen sich in Salpetersäure alle Metalle, Silber, Kupfer, Nickel, Wismuth etc., mit Ausnahme des Bleis. Wird in dem Röllchen auch Blei vermuthet, so scheidet man dasselbe bei umgekehrter Polung ab; unter keinen Umständen darf jedoch hierbei dieselbe Platinschale benutzt werden, da sich die darin niedergeschlagenen Metalle wieder mit dem Goldröllchen vereinigen würden.

Bei der gesetzlichen 900er Goldlegirung darf der Silberzusatz für je $^1/_2$ Einheit 900 *mg* nicht übersteigen, da die Goldröllchen sonst leicht zerbrechen; hier ersetzt das vorhandene Kupfer den entsprechenden Antheil Silber.

Veranlasst durch die Arbeit von Bock hat W. Witter[1]) die Kupellationsmethode einer erneuten Prüfung unterworfen und gefunden, dass bei dem Abtreiben namentlich die Temperatur genau zu beachten ist. Für chemisch reines Gold ergab sich die Kupellationstemperatur zu 960° C., für weniger feines Gold zu 950—960° C. und für ganz geringe Mengen platinhaltiges Gold zu 1000—1010° C. Silber- und kupferhaltiges, geschmeidiges Gold von $\frac{973}{1000}$ bedarf ungefähr derselben Temperatur wie chemisch reines. Münzgold mit 900 Gold und 100 Kupfer darf nur bei 920—930° C. abgetrieben werden, während bei $\frac{720}{1000}$-theiligem, silber- und kupferhaltigem Golde schon eine Temperatur von 900° C. zu hoch ist.

Steht zur Bestimmung der Temperatur kein gutes Pyrometer zur Verfügung, so kann man sich einer Reihe von Legirungen bedienen, deren Schmelzpunkte um je 20—25° verschieden sind und die Temperaturen von 850—1050° C. repräsentiren. Wird beim Abtreiben die richtige Temperatur eingehalten und sonst genau die vorgeschriebene Arbeitsweise befolgt, so lässt sich nach der Kupellationsmethode ein Resultat erzielen, welches von dem effectiven Goldgehalt um nicht mehr als 0,02 % abweicht. Der Verlust an Gold durch Verflüchtigung und Kapellenraub findet einen Ausgleich durch den Gehalt des Goldröllchens an fremden Metallen.

---

1) Chemiker-Zeitung **23**, 522.

Witter verwirft den Vorschlag von Bock, die Verunreinigungen des Goldes analytisch zu bestimmen und den Goldgehalt aus der Differenz abzuleiten, da hierbei eine grössere Genauigkeit als 0,02 % doch nur dann erreicht werden kann, wenn fast chemisch reines Gold vorliegt, und von diesem weit grössere Substanzmengen in Arbeit genommen werden, als Bock in Anwendung gebracht hat. Nur bei ganz stark verunreinigtem Gold, auf welches die technische Probe nicht mehr anwendbar ist, muss eine Analyse ausgeführt werden.

Bei einer Prüfung der von Bock empfohlenen Methode, das Gold direct mit Silber zusammenzuschmelzen und die bei der weiteren Behandlung sich ergebenden Goldröllchen auf elektrolytischem Wege zu reinigen, erzielte Witter im Durchschnitt ein Plus von 0,0—0,02 %. Da Bock es unterlassen hat, die Stromstärke genauer anzugeben, hat Witter die Grenze ermittelt, bis zu welcher man die Stromstärke steigern kann, ohne ein Zerfallen der Röllchen befürchten zu müssen. Verwendet man als negative Elektrode eine Platinschale nach Classen und als positive ein kleines siebartiges Platinschälchen, welches eben ein Röllchen fassen kann, so ist die obere Grenze 1 Ampère (ND 100), bezogen auf die negative Elektrode, unter Verwendung von verdünnter Salpetersäure (1 Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht : 5 Wasser) als Elektrolyten. Bei einer Stromstärke von einigen Zehnteln Ampère genügt es, den Strom 20—30 Minuten einwirken zu lassen, um alles Silber und eventuell auch andere Metalle zu lösen. Besonders wichtig ist das Strecken und Auswalzen des Goldsilberkorns und die Behandlung des Röllchens mit Salpetersäure. Sobald das Plättchen nicht dünn genug gewalzt ist, oder das Kochen mit Salpetersäure unregelmässig verläuft, fällt das Röllchen zu schwer aus, auch wenn man eine Stunde und länger elektrolysirt.

Die Probe von Bock wird in vielen Fällen gegenüber der Kupellationsmethode grosse Vorzüge besitzen, sie ist einfacher und erfordert nicht die grosse Uebung, wie die Ausführung der trockenen Probe. Ihre Anwendbarkeit erstreckt sich jedoch nur auf bankfähiges Gold und Münzgold, allenfalls auch auf geschmeidige Gold-Silber-Kupferlegirungen, während sprödes Gold auch nach dem Zusammenschmelzen mit Silber eine spröde Legirung liefern wird, welche sich weder strecken, noch walzen lässt.

Zur Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten hat W. Buddëus[1]) die folgende Methode vorgeschlagen: Von dem für die Analyse vorbereiteten Durchschnittsmuster, das nicht absolut fein gepulvert zu sein braucht, werden 100 *g*, bei einem Gehalt unter 50 *g* Gold pro 1000 *kg* Erz 200 *g*, in einen Chamottetiegel gefüllt; diese Tiegel, die am besten aus weisser Pariser Chamotte bestehen, fassen im ersteren Fall 70 *cc*, im zweiten 130—140 *cc*. Man stellt den bedeckten Tiegel in die hellroth glühende Muffel, wo derselbe etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde stehen bleibt, bis keine Schwefelflamme mehr aus demselben herausbrennt. Darauf stellt man den Tiegel auf eine Eisenplatte, lässt erkalten und schüttet den Inhalt in ein Becherglas oder eine Porzellancasserole von 1, beziehungsweise 2 *l* Inhalt. Der ausgeglühte Pyrit, der nun vorwiegend aus $^8/_9$ Schwefeleisen besteht, löst sich völlig und leicht von der Tiegelwand ab; eventuell hängenbleibende Theile fegt man mittelst eines Pinsels heraus. Man übergiesst nun den die innere Form des Tiegels zeigenden Rückstand von $^8/_9$ Schwefeleisen, ohne ihn vorher zu zerkleinern, mit 250, beziehungsweise 500 *cc* eines Gemisches von gleichen Theilen gewöhnlicher arsenfreier Salzsäure und Wasser und lässt etwa eine Stunde an einem warmen Orte unter dem Abzug stehen. Alsdann gibt man nochmals 250, beziehungsweise 500 *cc* von obigem Salzsäuregemisch hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden.

Das $^8/_9$ Schwefeleisen löst sich dabei völlig unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf, während alles Gold und Silber in dem Rückstande bleibt; der letztere besteht vorwiegend aus Kieselsäure und Thon, aus der Gangart des Pyrits stammend. Man verdünnt nach dem Auflösen des Schwefeleisens mit Wasser, bis das Becherglas fast voll ist, lässt etwa 10 Minuten absitzen und giesst erst die Flüssigkeit, dann den Niederschlag durch ein Faltenfilter, wäscht 2—3 mal mit Wasser und trocknet das Filter. Hierauf gibt man den Rückstand sammt Filter in einen Tiegel von 150, beziehungsweise 300 *cc* Inhalt aus hessischem Thon, fügt 50, beziehungsweise 100 *g* Probirblei und 5, beziehungsweise 10 *g* Borax hinzu, mischt mit einem Spatel im Tiegel und schmilzt in der Muffel nieder. Statt Probirblei empfiehlt sich auch ein Gemisch von gleichen Theilen gepulvertem essigsaurem Bleioxyd und wasserfreier Soda; man benutzt davon 100, beziehungsweise 200 *g*. Der nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels herausgenommene Bleikönig kann

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 922.

direct auf der Kapelle abgetrieben, und das erhaltene Goldsilberkorn in bekannter Weise geschieden werden.

Der Vortheil der angeführten Methode besteht darin, dass sich Gold und Silber nach der Auflösung des Schwefeleisens in der hauptsächlich aus Quarz bestehenden Gangart finden, und dadurch bei der Schmelze die Bildung einer schwefeleisenhaltigen Schlacke wegfällt, welche bekanntlich zu Goldverlusten führt.

Nach den von dem Verfasser mitgetheilten Zahlenreihen liefert die Methode unter sich vollkommen übereinstimmende Resultate und ergibt höhere Gold- und Silbergehalte als die bisher übliche Methode.

Zur Bestimmung von Gold und Silber im metallischen Antimon werden nach Ernest A. Smith[1]) 32.4 *g* des gepulverten Metalls mit der sechsfachen Menge Bleioxyd gemischt und in einem halb bedeckten Thontiegel im Windofen 15 Minuten bis zur Rothgluth erhitzt. Der sich ergebende Bleiregulus wird zunächst verschlackt und dann abgetrieben. Bei einem grösseren Gehalt an edlen Metallen ist es rathsam, die Schlacke grob zu pulvern und mit 32 *g* Bleioxyd und 1,5 *g* Holzkohle nochmals unter gleichen Bedingungen zu schmelzen.

Gute Resultate ergeben sich auch, wenn 32,4 *g* gepulvertes Antimon mit der doppelten Menge Bleioxyd und je 12 *g* Kaliumnitrat und Natriumcarbonat bei dunkler Rothgluth niedergeschmolzen werden, und der Regulus ohne weiteres Verschlacken direct kupellirt wird.

Der Gehalt des metallischen Wismuths an edlen Metallen kann leicht direct durch Abtreiben bestimmt werden, wobei zweckmässig eine etwas niedrigere Temperatur als bei dem Blei eingehalten wird.

Zur Bestimmung von Gold und Silber in Eisen oder Stahl hat H. N. Warren[2]) von der zu untersuchenden Probe ein Stück von 4 Pfund mit dem positiven Pol einer Batterie von 3 Volt 40 Ampère verbunden, unter Anwendung einer Kohlenkathode und verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel. Nach 48 Stunden war das Eisen bis auf einen dünnen Draht gelöst; der kohlige Rückstand wurde sodann mit einem Ueberschuss von chemisch reiner Bleiglätte gemischt, reducirend geschmolzen und Silber und Gold in bekannter Weise durch Kupellation und Scheidung mit Salpetersäure bestimmt.

---

1) Journ. of the soc. of chem. industry 1893, S. 316.

2) Chem. News 72, 100.

Die bei der Auflösung von verschiedenen Eisensorten erhaltenen Rückstände enthielten 0,055 bis 0,8 % Silber und Spuren von Gold; die Rückstände verschiedener Stahlsorten 0,032 bis 0,098 % Silber, alle Zahlen bezogen auf das Gewicht des Rückstandes.

Zur Trennung von Gold und Kupfer auf trockenem Wege in Kupfersteinen, beziehungsweise Kupferbottoms empfiehlt F. R. Carpenter[1]) bei Mangel an Schwefel und Pyrit ein oxydirend verschlackendes Schmelzen. Hierbei soll eine Scheidung des Goldes und Silbers vom Kupfer bewirkt werden, indem das sich bildende Kupfersilicat und Kupferoxydul nur geringe Mengen der Edelmetalle enthält, und die Hauptmenge des Goldes, und in geringerer Menge das Silber, bei den letzten Antheilen des metallischen Kupfers bleibt. Gegen Ende des Processes fügt man Blei hinzu, welches das Silber aufnimmt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber eine sehr empfindliche Reaction der Acetondicarbonsäure berichtet G. Denigès.[2]) Als Ketonsäure geht die Acetondicarbonsäure mit Mercurisulfat eine Verbindung ein, welche den früher beschriebenen Verbindungen der Fettketone[3]) entspricht und die Formel besitzt

$$SO_4 \begin{matrix} \diagup Hg - O \diagdown \\ \diagdown Hg - O \diagup \end{matrix} Hg, \quad 2 \left\{ \begin{matrix} CH_2.CO.O \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO.O \end{matrix} \right\rangle Hg \right\}$$

Man erhält diesen Körper, wenn man zu 100 *cc* Quecksilbersulfat (5 *g* HgO, 20 *cc* H_2SO_4, 100 *cc* H_2O) in der Kochhitze eine Lösung von 1 *g* Acetondicarbonsäure in 125 *cc* Wasser hinzufügt. Man lässt den Niederschlag absitzen, decantirt und filtrirt, trocknet schliesslich auf einem Thonteller und zuletzt über concentrirter Schwefelsäure. Fällt man in der Kälte bei einer ungenügenden Menge Quecksilbersulfat, so

---

1) Engin. Min. Journ. 1898, S. 93; durch Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung **57**, 272.
2) Comptes rendus **128**, 680.
3) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 416.

bildet sich stets nebenbei acetondicarbonsaures Quecksilber, welches ebenfalls als unlösliches Salz mit ausfällt.

Die oben erwähnte Quecksilberverbindung besitzt eine weisse Farbe, ist löslich in Salzsäure, unlöslich in Wasser, bildet sich sehr leicht und ist bei grosser Verdünnung noch deutlich sichtbar, so dass sich noch äusserst geringe Spuren der Säure nachweisen lassen.

Gibt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit den zehnten Theil ihres Volumens Quecksilbersulfatlösung und schüttelt gut um, so tritt, je nach der Menge der vorhandenen Dicarbonsäure, die Reaction früher oder später, aber plötzlich ein, jedoch in keinem Falle vor 3 oder 4 Secunden; Wärme beschleunigt die Ausscheidung. Die Reaction wäre also auf folgende Weise auszuführen:

5 *cc* der zu prüfenden Lösung versetzt man mit 0,5 *cc* Quecksilberreagens, mischt gut und erhitzt zum Sieden. Enthält die erstere wenigstens 0,05 *g* der Säure im Liter, so tritt die Trübung auf, ehe die Flüssigkeit zum Sieden gelangt, bei einem Gehalt von 1 bis 2 *mg* im Liter muss man, nachdem einmal aufgekocht ist, 15—20 Minuten warten.

Die plötzliche Bildung des Niederschlages gestattet eine annähernde Bestimmung der Acetondicarbonsäure, wenn man die Zeit beobachtet vom Mischen der Flüssigkeit ab bis zum Eintritt der Trübung; gibt man in ein Reagensglas 5,5 *cc* Wasser, in ein zweites 5 *cc* der zu bestimmenden Acetonsäurelösung, bei einer Temperatur von 15°—16°, und 0,5 *cc* des Quecksilberreagens, mischt rasch und zählt die Secunden, bis der Niederschlag sich auszuscheiden beginnt, so lässt sich aus folgender Tabelle der Gehalt der Acetondicarbonsäure ersehen:

Secunden	Centigramme Acetondicarbonsäure im Liter.
5	100
6	90
7	80
8	70
9	60
10	50
12	40
14	30
17	20
28	10
31	9

Secunden	Centigramme Acetondicarbonsäure im Liter.
34	8
37	7
40	6
44	5
50	4
65	3
90	2
150	1
190	0,8
275	0,5
circa $^1/_4$ Stunde	0,2

Die erhaltenen Resultate stimmen gut überein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Beobachtungen über die Elementaranalyse haben Scilio Guareschi und Ernesto Grande[1]) angestellt, veranlasst durch die Erscheinung, dass bei der Verbrennung von Dicyanmethylhydroäthylglutaconimid (Dicyanmethylhydroäthyldioxypyridin), sowie bei Analysen ähnlicher Verbindungen zu hohe Stickstoffwerthe, dagegen zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten werden, wenn nicht langsam genug verbrannt wird. Bei näherer Prüfung des entwickelten Stickstoffs erwies sich dieser in einigen Fällen als brennbar, was darauf zurückzuführen war, dass sich bei der Verbrennung im Anfang gasförmige Kohlenwasserstoffe entwickelten, welche mit dem Stickstoff in das Azotometer übergehen und so bewirken, dass zu viel Stickstoff, jedoch zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wird. Diese schwer verbrennlichen Kohlenwasserstoffe sind entweder gesättigt, Methan und Aethan, oder ungesättigt, Aethylen und Propylen.

Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn bei einer langen Schicht glühenden Kupferoxyds äusserst langsam verbrannt wird. Dicyanmethylhydroäthylglutaconimid entwickelt bei 320° Aethan, der Dihydrocollidindicarbonsäureester von Hantzsch bei 340° Methan und Aethylen. Es empfiehlt sich daher, bei Verbrennungen den Stickstoff in zweifelhaften Fällen auf seine Reinheit zu prüfen.

---

[1]) Atti R. Accad. Torino 33; durch Chem. Centralblatt **69**, II, 61.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Für die Invertzuckerbestimmung in Producten, die, wie Melasse, ausser Zucker noch andere reducirende Stoffe enthalten, ist die Angabe von Pellet[1]) von Werth, dass Fehling'sche Lösung bei 15 Minuten langem Erwärmen durch Trauben- oder Invertzucker schon bei 77—80° (im Wasserbade von 85°) reducirt wird, während die sonstigen reducirenden Verbindungen erst bei 100° eine Reduction bewirken.

Man erhält nach dem Verfasser bei Melassen, die ausser Zucker noch andere reducirende Stoffe enthalten, zuweilen beim Operiren bei 100° C. 8—11 mal grössere Kupfermengen als bei 85° C. Die Menge der fremden reducirenden Körper ergibt sich, auf Zucker berechnet, aus der Differenz beider Bestimmungen.

Bei der Zuckerbestimmung nach Allihn liegen wiederum Vorschläge vor für die Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls.

Kalmann[2]) empfiehlt das in üblicher Weise abfiltrirte und ausgewaschene Kupferoxydul mit 50 *cc* einer Lösung zu behandeln, die 100 *g* Ferrisulfat und 100 *cc* concentrirte Schwefelsäure im Liter enthält. Das entstandene Eisenoxydul wird mit $^1/_{20}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung titrirt.

Nach Striegler[3]) oxydirt man das abfiltrirte Kupferoxydul mittelst Kaliumbichromats und Salpetersäure[4]), die überschüssige Chromsäure reducirt man mit Mohr'schem Salze und den Ueberschuss an letzterem bestimmt man durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung.

E. Votoček und O. Laxa[5]) wenden ein Verfahren an, das dem von Bruhns[6]) empfohlenen gleicht. Das Kupferoxydul wird durch einen Gooch'schen Platintiegel, der mit präparirtem Asbest ausgelegt ist, filtrirt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol wird der Tiegel einige Minuten geglüht. Den glühenden Tiegel stellt man in ein 15 *cm* hohes Becherglas, dessen Boden mit einem Platinsieb oder mit Asbestpappe ausgelegt ist, und über welchen Methyl-Alkohol ausgegossen ist.

---

[1]) Bull. Ass. Chim. **14**, 145; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 268.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerindustrie **25**, 43; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 128.

[3]) Centralbl. f. Zuckerindustrie **5**, 32; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 268.

[4]) In der mir zugänglichen Quelle steht Salpetersäure, es dürfte wohl Schwefelsäure heissen. (P. D.)

[5]) Chemiker-Zeitung **21**, R. 324.

[6]) Diese Zeitschrift **37**, 254.

Man lässt den Tiegel im bedeckten Becherglase einige Zeit stehen, trocknet ihn während 15 Minuten im Wassertrockenschrank und bringt ihn zur Wägung.

Zur Bestimmung von Aconitin haben R. Dunstan und T. Tickle[1]) einen Beitrag geliefert.

Die Verfasser gehen davon aus, dass bei der Spaltung von Aconitin 18,5 % Benzoësäure und 9,25 % Essigsäure entstehen. Sie heben hervor, dass beim Erhitzen eines Aconitinsalzes mit Wasser oder von trockenem Aconitin bis zum Schmelzen nur oder fast nur Essigsäure abgespalten wird. Auf diesen Reactionen fussend haben die Verfasser Bestimmungen von Aconitin neben Aconin und Benzaconin ausgeführt, indem sie die erhaltenen Mengen Essigsäure durch Titration bestimmten.

Die Verfasser geben nunmehr eine modificirte Bestimmungsmethode an. Auch nach dieser wird Aconitinsulfat mit Wasser im eingeschmolzenen Rohre auf 125° erhitzt; es spalten sich Essigsäure und geringe Mengen Benzoësäure ab. Die früher angewandte directe Titration gibt deshalb nur annähernd genaue Resultate. Sie empfehlen daher, den Inhalt des Rohres mit reiner Natronlauge alkalisch zu machen und durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform das Alkaloid zu entfernen.

Man macht dann mit Schwefelsäure sauer, extrahirt durch einmaliges Ausschütteln mit Benzol die Benzoësäure und destillirt in bekannter Weise die gesammte Essigsäure über. Im Destillat wird die Essigsäure mit $^{1}/_{25}$ Normal-Natronlauge, respective Barythydrat unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. Die erhaltenen Resultate fallen genügend genau aus.

IV. Specielle analytische Methoden.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche.

Von

K. Spiro.

Ueber die Untersuchung des Blutes liegen eine Reihe neuer Arbeiten vor. Gustav Gärtner[2]) hat einen neuen Apparat zur Bestimmung des Hämoglobingehalts im Blut construirt, der darauf beruht, dass eine Blutlösung, ihrem Gehalt an Hämoglobin entsprechend, chemisch wirksame Strahlen absorbirt. Der Apparat enthält daher neben einer

---

1) Pharm. Journ and Trans. 1896, S. 121; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 86.

2) Münchn. med. Wochenschrift 1901, S. 2003; Wiener Monatshefte 1901, S. 745.

Kammer, in der sich die in bekannter Weise verdünnte Blutlösung befindet, den Rubinglaskeil des Fleischl'schen Apparats nebst einer empirischen Scala; darunter befindet sich photographisches Papier. Die Einzelheiten des bei Hugershoff-Leipzig käuflichen Apparats, zum Beispiel die Methodik der richtigen Expositionszeit, müssen im Original eingesehen werden. Neben der Empfindlichkeit hat die Methode noch den Vortheil, dass sie auch für Farbenblinde anwendbar ist und durch die photographische Aufnahme gewissermaassen ein objectives Bild der Untersuchung bietet.

Bei einer vergleichenden Kritik der Hämoglobinbestimmungsmethoden gibt C. van Nypelseer[1]) dem Gowers'schen Apparat den Vorzug vor jenen von Hayem, Malassez, Hénocque, Bizzozero, Fleischl, Hoppe-Seyler und Folqvist. Er gibt als Normalzahl für die Erythrocyten 4500000, für die Leukocyten 6000, sicher weniger als 8000. In 100 *g* Blut sollen 14 *g* Hämoglobin sein.

Die Methode, die Gesammtblutmenge eines Thieres zu bestimmen, beruht bekanntlich auf einer möglichst weitgehenden Durchspülung und Feststellung des dabei erhaltenen Hämoglobins. Diese Bestimmung hat, wie Franz Müller[2]) zeigt, den Fehler, dass die erhaltenen Hämoglobinzahlen wesentlich durch die morphologische Structur und den Blutreichthum des Knochenmarks beeinflusst werden; dieser Fehler ist relativ bedeutend, da sich in den Organen 77 % des Gesammthämoglobins finden. Im Allgemeinen ergab sich, dass auch bei vollständiger Durchspülung in den Organen 8—16, im Knochenmark 8 bis 13 % der Gesammthämoglobinmenge blieben. Diese verhält sich zum Körpergewicht wie 1 : 10,4 bis 14,8.

Für die Anstellung der Spectralreaction des Blutes empfiehlt B. Tollens[3]) den Zusatz von Formaldehyd. Das reducirte Hämoglobin ist so besonders leicht zu erkennen durch einen scharfen, schwarzen Streifen, der an den des reducirten Hämatins erinnert, und auch die Umwandlung des Hämoglobins in Oxyhämoglobin geht leicht vor sich. Auf Kohlenoxydhämoglobin ist Formaldehyd ohne Einwirkung.

Für den Blutnachweis empfiehlt E. Ziemke[4]) die Darstellung alkalischen Hämatoporphyrins. Das auf Blut zu untersuchende Material

---

1) Journ. méd. Bruxelles **5**, 497
2) Archiv f. (Anat. und) Physiol. 1901, S. 495.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 1426.
4) Vierteljahresschrift f. ger. Medicin **22**, 231.

wird 24 Stunden mit concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen, durch Glaswolle filtrirt, das Filtrat in destillirtes Wasser geschüttet und mit Ammoniak neutralisirt; der entstandene Niederschlag wird, nach dem Reinigen durch wiederholtes Decantiren, in ammoniakalischem Alkohol gelöst, und die eventuell filtrirte Lösung direct oder nach dem Einengen auf das vierstreifige Spectrum des alkalischen Hämatoporphyrins geprüft.

Für die Unterscheidung von Menschen- und Thierblut empfiehlt Moser[1]) die Darstellung von Hämoglobinkrystallen. Aus der Krystallform lasse sich mit unbedingter Sicherheit auf die Provenienz des Blutes schliessen; besser als diese Methode erscheint uns der Hinweis Ziemke's[2]) auf eine ältere Arbeit von R. Magnanini, in welcher hervorgehoben wird, dass der Blutfarbstoff verschiedener Thiere gegen Alkalien ausserordentlich verschieden resistent ist, und dass namentlich auch das Menschenblut sich vom Thierblut wesentlich unterscheidet. Die Untersuchung kann einfach auf colorimetrischem Wege vorgenommen werden.

Auch eine biologische Methode zum Nachweis und zur Unterscheidung der verschiedenen Blutarten ist von A. Dieudonné[3]) und von Uhlenhuth[4]) ausgearbeitet worden. Injicirt man Kaninchen menschliches Blut oder Blutserum oder eiweisshaltigen Harn, so erhält man ein sogenanntes Immunserum, welches mit menschlichen Bluteiweisslösungen auch noch bei grosser Verdünnung charakteristische Niederschläge bildet.

Die für die Bestimmung der Stickstoffvertheilung im Harn üblichen Methoden hat G. Ascoli[5]) auf das Blut übertragen: 200 *cc* Blut werden vor Eintritt der Gerinnung enteiweisst durch Vermischen mit dem doppelten Volumen einer Flüssigkeit, die aus sechs Theilen gesättigter Kochsalzlösung und einem Theil verdünnter Essigsäure (D = 1,04) besteht, und zu der auf 100 *cc* 20 *g* Kochsalz zugefügt sind. In einem Theil des Filtrates wird der (»Gesammt-Schlacken-«)Stickstoff bestimmt (I), der Rest mit Phosphorwolframsäure gefällt; in dem Filtrat von dem erhaltenen Niederschlag wird nach Be-

---

1) Vierteljahresschrift f. ger. Medicin **22**, 44.
2) Ebenda **22**, 77.
3) Münchn. med. Wochenschrift 1901, S. 533.
4) Deutsch. med. Wochenschrift 1901, S. 82; 1900, S. 499.
5) Pflüger's Archiv **87**, 105.

seitigung der Phosphorwolframsäure mit Baryt erstens der gesammte Stickstoff bestimmt (II), ferner werden durch wiederholtes Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol alle alkoholunlöslichen Stoffe beseitigt. Im alkoholischen Auszug wird der Harnstoff-Stickstoff nach Pflüger-Schöndorff bestimmt (III). Die Differenz (II—III) ergibt den Monaminostickstoff, der 12—47 % des Gesammtschlackenstickstoffs des Blutes betragen soll.

Hinsichtlich der Zuckerprobe mit o-Nitrophenylpropiolsäure zeigt E. Zunz[1]), dass mit der Säure bereits 3 *cg* Glukose, 12 *cg* Lävulose, 15 *cg* Saccharose, 75 *cg* Arabinose nachweisbar sind. Somit ist die Probe recht empfindlich aber doch zu vieldeutig, als dass sie empfohlen werden könnte.

Für die Bestimmung des Glykogens macht J. Nerking[2]) wiederum auf mehrere wichtige Punkte aufmerksam. Er zeigt zum Beispiel, dass, ebenso wie in der Leber, auch im Muskel das Glykogen selbst durch anhaltendes Kochen nicht quantitativ extrahirbar ist, sondern nur zu 66—83 %. Zur vollständigen Aufschliessung bedarf es also immer der Anwendung von Kali. Dabei hat längeres Kochen mit Wasser auf das Glykogen den Einfluss, dass sich zwar der Gesammtgehalt an Kohlehydrat nicht ändert, wohl aber die durch Alkohol fällbare Quantität, und zwar um fast 5 %, bei der schwach sauren Reaction, die die Organauszüge haben, sogar um 14 %. Für die Inversion des Glykogens ergab sich, dass die günstigsten Bedingungen bei Verwendung einer 2—2,2 procentigen Salzsäure und einer Kochzeit von 3—5 Stunden bestehen. Salzsäure geringerer Concentration, Schwefelsäure, Phosphorsäure, länger als 5 Stunden ausgedehnte Kochdauer führen theils zu einer weniger vollständigen Inversion, theils zu einer Zersetzung des Zuckers. Kochen mit Citronensäure hat gar keine invertirende Wirkung. Selbst unter den genannten günstigsten Bedingungen ist die Inversion des Glykogens unvollständig, so dass für die Umrechnung aus Zucker in Glykogen statt des theoretischen Factors 0,9 besser der Factor 0,927 zu setzen ist.

Untersuchung des Harns. Als äusserst empfindliche Reaction auf Harnsäure empfiehlt E. Riegler[3]), die Säure bei Gegenwart

---

1) Journ. méd. Bruxelles **6**, 284.
2) Pflüger's Archiv **85**, 320—329; **85**, 313—319; **88**, 1—6.
3) Wiener med. Blätter **24**, 789.

von Alkali mit Phosphormolybdänsäure zu versetzen; die eintretende Blaufärbung ist noch bei einer Verdünnung 1 : 100000 zu erkennen, doch geben auch Alloxan, Alloxantin und Guanin die Reaction.

Die zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure üblichen Methoden hat G. H. Poulin[1]) einer Durchsicht unterzogen und kommt dazu, die Methoden von Heintz, Haycraft und Denigès vollkommen zu verwerfen, während nach seiner Ansicht die Ludwig-Salkowski'sche Methode zwar schwierig ist, aber doch recht genaue Werthe liefert; auch nicht absolut genaue, da dem Harnsäureniederschlag etwas Schwefel aus den Polysulfiden des Natriumsulfids beigemengt ist. Poulin hat daher zwei Modificationen dieses Verfahrens in Vorschlag gebracht. Bei der einen titrirt er den Harnsäureniederschlag in siedendem, destillirtem Wasser mit einer decinormalen Aetzbarytlösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn. Man kann auch Harnsäure neben Salzsäure titriren, da Helianthin nicht durch Harnsäure, wohl aber durch Mineralsäuren gefärbt wird, während Phenolphtaleïn sofort roth wird, sobald Harnsäure in alkalisches Urat verwandelt wird. Besser ist das zweite Verfahren, wo der nach Ludwig-Salkowski erhaltene Harnsäureniederschlag nach Zusatz von Schwefelsäure mit Permanganat titrirt wird.

Den Nachweis von Bilirubin im Harn mit der Ehrlich-schen Reaction nimmt F. Pröscher[2]) in der Art vor, dass er 10 *cc* Harn mit Ammonsulfat sättigt, den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol extrahirt, das alkoholische Extract mit Salzsäure ansäuert und mit Diazolösung versetzt. Auch im Serum kann man die Probe anstellen, indem man mit Alkohol fällt und direct mit dem alkoholischen Filtrat die Reaction anstellt.

Zum Nachweis von Skatolroth im Harn empfiehlt C. Rössler[3]), 10 *cc* Urin mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure zu versetzen und nach 5 Minuten mit 5 *cc* Amylalkohol auszuschütteln. Tritt braunrothe oder blaue Mischfärbung auf, so empfiehlt es sich, vor dem Salzsäurezusatz eine Bleifällung, respective hinterher eine Chloroformausschüttelung vorzunehmen.

---

[1]) Thèse de Lille 1901.

[2]) Centralbl. f. innere Medicin **22**, 169.

[3]) Centralbl. f. innere Medicin **22**, 847.

Als neue Reaction des Acetons führt M. Sternberg[1]) an, dass beim Versetzen einer mit Phosphorsäure angesäuerten Acetonlösung mit Kupfersulfat und Jodjodkalium eine bräunliche, wolkige Trübung entsteht, beim Kochen ein grauweisser Niederschlag. Die Reaction ist weniger empfindlich als die Lieben'sche, geht ähnlich auch mit Alkohol und mit normalen (acetonfreien) Harnen.

Den Peptonnachweis in Harn und Fäces nimmt O. Freund[2]) in folgender Art vor: 10 *cc* Harn (und ebenso Fäces, die auch normaler Weise keine albumosenartige Substanz enthalten) werden mit 2—3 Tropfen 20procentiger Essigsäure angesäuert, mit 5 *cc* 20procentiger Bleizuckerlösung gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kalilauge versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann gekocht und wieder filtrirt, das nunmehr erhaltene Filtrat ist direct zur Anstellung der Biuretreaction geeignet. Etwas Albumosen gehen durch den Bleizucker-, und durch den Kalilauge Niederschlag verloren, doch beträgt der Verlust nur etwa 6 %.

Zum Nachweis von Eiweiss im Harn benutzt Prétrop[3]) reines Formalin, das mit frisch gekochtem Harn schon bei Spuren von Eiweiss leicht filtrirbare, bräunlich-weisse Klumpen bildet. Sehr eiweissreiche Harne geben den Niederschlag schon in der Kälte.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Ueber das Atomgewicht des Eisens. Das Atomgewicht des Eisens haben Th. W. Richards und G. P. Baxter[4]) einer Revision unterworfen und veröffentlichen über ihre diesbezügliche Arbeit eine vorläufige Mittheilung.

Sie sind an diese Materie herangegangen, veranlasst durch den Umstand, dass, trotzdem die besten früheren Bestimmungen, von denen die letzte von Dumas aus dem Jahr 1859 herrührt, eine Schwankung von ungefähr 0,8 % zeigen, dieser Gegenstand bisher einer weiteren Untersuchung nicht unterworfen wurde.

---

1) Centralbl. f. Physiol. **15**, 69.
2) Centralbl. f. innere Medicin **22**, 647.
3) La clinique **15**, 403.
4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences Bd. 35, No. 13. — Zeitschrift f. anorg. Chemie **23**, 245.

Ihr besonderes Augenmerk richteten die Verfasser auf die Vermeidung von Fehlern, die herrühren konnten von etwaiger Occlusion von Gasen durch Eisenoxyd, von unvollständiger Reduction und von Verunreinigung der Substanz während der Arbeit. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reducirt und überhaupt dieselben Vorsichtsmaassregeln angewandt wie bei den früher von ihnen veröffentlichten Atomgewichtsbestimmungen.

Gerechnet wurde mit der Einheit O = 16.

Langwierige Untersuchungen über die Wahl des zur definitiven Analyse bestimmten Materials hatten zur Folge, dass zu dem auch bei den früheren Arbeiten über diesen Gegenstand benutzten Ferrioxyd zurückgegriffen wurde. Die Darstellung von reinen und wasserfreien Ferri- oder Ferrohalogenverbindungen war den Verfassern trotz grosser Mühe nicht gelungen.

Bei der Herstellung des Ferrioxyds verfuhren sie folgendermaassen:

Sie fällten das Metall durch Elektrolyse aus einer Auflösung von sehr reinem Eisenband in Schwefelsäure unter Zusatz von oxalsaurem Ammon. Dann wurde das abgeschiedene Eisen in reinster Salpetersäure gelöst, etwaige Verunreinigungen abfiltrirt, und in dem Filtrat mit Ammoniak das Eisenoxydhydrat ausgefällt. Dieses wurde filtrirt, ausgewaschen, von dem Filter getrennt, erst durch Verdampfenlassen der anhaftenden Flüssigkeit in einer Platinschale getrocknet und dann, nach Zerreiben in einem Achatmörser, in ein Platinschiffchen gebracht und unter Durchleiten eines reinen, trockenen Luftstromes in einer Porzellanröhre auf etwa 900° mehrere Stunden lang erhitzt, bis ein auf mehrere Hundertstel Milligramm constantes Gewicht erreicht wurde.

Das so erhaltene Eisenoxyd wurde durch einen trockenen Strom von reinem Wasserstoff reducirt.

Zwei auf diese Weise ausgeführte Analysen ergaben folgende Zahlen:

Laufende Nummer	Gew. des Ferrioxyds im Vacuum	Gewicht des metall. Eisens im Vacuum	Atomgewicht des Eisens
	g	*g*	
1.	3,17485	2,22096	55,885
2.	3,61235	2,52720	55,916
		Mittel	55,900

Aus diesen Zahlen, die ein etwas niedrigeres Atomgewicht als das bisher angenommene für Eisen ergeben, konnte man schliessen, dass es vielleicht nicht möglich ist, das Eisenhydroxyd durch Erhitzen auch auf hohe Temperaturen vollständig in Eisenoxyd umzuwandeln.

Richards und Baxter suchten daher, durch eine andere Darstellungsweise des Eisenoxyds diesem Fehler aus dem Wege zu gehen, und wählten als Ausgangsmaterial hierzu das Eisennitrat. Sie waren sich wohl bewusst, dass ein so hergestelltes Oxyd Spuren von Stickstoff und Sauerstoff enthalten konnte. Doch konnte dieser Umstand kein grosses Hinderniss bieten, da beide Gase durch Lösen des Oxyds in Säuren frei zu machen und zu bestimmen waren.

Sie gingen von chemisch reinem Eisenchlorid aus, das sie noch einer besonderen Reinigung unterwarfen und schliesslich in Ferrosulfat umwandelten. Bezüglich der Einzelheiten dieser Umwandlung verweise ich auf das Original. Zur Abscheidung von etwa vorhandenem Aluminium und Mangan wurde das Ferrosulfat gelöst, und aus der Lösung nach Zusatz von sorgfältig bereitetem Ammoniumoxalat das Eisen durch Elektrolyse abgeschieden. Die entstandene Haut von abgeschiedenem Eisen wurde nach genügendem Auswaschen in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst.

Aus der so erhaltenen Nitratlösung wurde, nachdem alle Verunreinigungen abfiltrirt waren, das salpetersaure Eisenoxyd durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Salpetersäure hergestellt und dieses erst nur theilweise durch Erhitzen auf etwa 150° und dann nach Zerreiben im Achatmörser durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 900° im elektrischen Ofen vollständig in Eisenoxyd umgewandelt. Weiteres Erhitzen ergab nur eine Gewichtsabnahme von wenigen Decimilligrammen, was die Verfasser dem Entweichen von eingeschlossenen Gasen zuschreiben, deren Bestimmung ihnen grosse Schwierigkeiten bereitete. Betreffs der Art und Weise, wie sie diese überwanden, verweise ich wieder auf das Original. Sie constatirten, dass der Hauptsache nach nur ganz unwesentliche Spuren Stickstoff eingeschlossen waren, die auf das Resultat absolut keinen Einfluss haben konnten.

Das Oxyd wurde nun, wie bereits oben beschrieben, reducirt.

Folgendes ist das Resultat von 5 nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen:

Laufende Nummer	Gew. des Ferrioxyds im Vacuum	Gewicht des Eisens im Vacuum	Atomgewicht des Eisens
	g	g	
3.	3,97557	2,78115	55,883
4.	4,89655	3,42558	55,891
5.	4,35955	3,04990	55,891
6.	7,14115	4,99533	55,870
7.	6,42021	4,49130	55,882
		Mittel	55,883

Die Untersuchung des in Nummer 6 und 7 gewogenen Eisens auf etwaige Verunreinigungen ergab nur einige Decimilligramme eines schwarzen, platinhaltigen Rückstandes, wahrscheinlich eine Folge einer während der Reduction im Platinschiffchen sich bildenden Legirung. Aber diese Verunreinigung konnte selbst im Verein mit einer ebenfalls nachgewiesenen Spur von Eisenoxyd das Resultat um höchstens 0,01 % erhöhen, und da Baxter[1]) nachgewiesen hat, dass Wasserstoff durch Eisen nicht occludirt wird, brauchte auch hierauf keine Rücksicht genommen zu werden.

Beim Vergleich der nach den beiden beschriebenen Verfahren erhaltenen Resultate zeigt sich, dass die Meinung, das Ferrihydroxyd liesse sich nicht vollständig in Ferrioxyd umwandeln, eine irrige war. Da das Ergebniss des Versuchs 1 genau mit dem Mittel der Versuche 3—7 übereinstimmt, dürfte die bei 2 erhaltene höhere Zahl ihren Grund in unvollständiger Reduction des Ferrioxyds haben.

Am Schluss ihrer Mittheilung geben Richards und Baxter noch eine Kritik der früheren Arbeiten über diesen Gegenstand, von denen sie die von Wackenroder, der für das Atomgewicht des Eisens die Zahlen 55,82, uncorrigirt, und 55,92, corrigirt, erhielt, als die genaueste betrachten.

Als endgültig entscheidend halten die Verfasser die von ihnen gefundene Zahl schon deshalb nicht, weil sie auf der Analyse einer einzigen Verbindung beruht. Sie gedenken weitere Untersuchungen darüber anzustellen.

---

1) American chemical Journal **22**, 363.

Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Arsenmengen.

Von

Professor Dr. **Carl Th. Mörner** (Upsala).

Aus verschiedenen praktischen Gründen sind die Arsenmengen, mit denen der Chemiker bei der Untersuchung von Tapeten, Geweben und dergleichen arbeitet, gewöhnlich vom quantitativ-analytischen Gesichtspunkte aus ganz *minimal* (irgend ein *Bruchtheil von einem Milligramm*). Die Anwendung der bekannten, zu anderen Zwecken (Mineral-Analyse et cetera) ausgearbeiteten Arsenbestimmungsmethoden verbietet sich ganz von selbst, da so winzige Quantitäten innerhalb der eigenen Fehlerlatitüde der Methode verschwinden würden. Zur Lösung der Aufgabe sind unbedingt ganz specielle Arbeitsmethoden von Nöthen.

Auf die verschiedenartigen, vorgeschlagenen oder thatsächlich verwendeten Methoden einzugehen, ist hier nicht der Ort. Soweit sie mir bekannt sind, tragen sie indess sämmtlich den Stempel des Empirismus, indem sie auf der Empfindlichkeitsgrenze einer qualitativen Reaction, dem Aussehen eines »Spiegels«, der Stärke einer Färbung und dergleichen basiren. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus am anziehendsten sind wohl die vergleichender, colorimetrischer Art, aber abgesehen von dem jeder derartigen Methode anhaftenden Uebelstande, dass der Subjectivität zu viel Spielraum gewährt wird, stellt sich die Sache mehr als gewöhnlich ungünstig betreffs des Arsens, dessen gefärbte Verbindungen als feste Niederschläge auftreten und sich daher der Beobachtung in homogener Lösung entziehen. Zur Entdeckung einer im *eigentlichen* Sinne quantitativen Bestimmungsmethode dieser minimalen Arsenmengen scheint nur wenig Aussicht vorhanden zu sein.

Indessen bin ich jetzt in der Lage, als Resultat anhaltender Arbeit einen Vorschlag zu einer wirklichen *Titrir*methode, bisher zunächst für Arsenmengen, die 0.5 *mg* nicht übersteigen, den Fachgenossen ausgearbeitet vorzulegen.

Nachdem ich die Richtigkeit früherer Angaben über die Fähigkeit der Thiacetsäure, unter angemessenen Bedingungen Arsen, sei es in Form von arseniger Säure oder von Arsensäure, in Arsen-*Trisulfid* ($As_2 S_3$)

schnell und sicher überzuführen, constatirt hatte, ging ich darauf aus, ein Mittel zur quantitativen Bestimmung auf diese Weise gefällten Arsentrisulfids zu finden.

Das erforderliche Reagens wurde in der *Chamäleon*lösung gefunden. Aus vorläufigen Versuchen ging hervor, dass Arsentrisulfid von saurer Chamäleonlösung, sogar wenn Erhitzung erfolgt, nur unvollständig oxydirt wird, dass es dagegen in alkalischer Lösung bei der Berührung mit Chamäleonlösung (im Ueberschuss) schon bei Zimmertemperatur vollständig und momentan zu Arsensäure (As_2O_5) und Schwefelsäure (SO_3) oxydirt wird, welche Oxydationsproducte, falls das Reactions-Gemisch nachher sauer gemacht und mit Oxalsäure im Ueberschuss behandelt wird, unverändert bleiben und somit weiter keinen Sauerstoff in Anspruch nehmen. Beim Zusammenbringen einer alkalischen Arsentrisulfid-Lösung mit Chamäleonlösung (im Ueberschuss) erfolgt unter sofortiger Farbenveränderung Destruction der Chamäleonlösung, auf 9 Molecüle pro 1 Molecül As_2S_3 sich belaufend. Aber von den $2,5 \times 9$ (= 22,5) Atomen Sauerstoff, die 9 Molecüle $KMnO_4$ bekanntlich in saurer Flüssigkeit abzugeben vermögen, sind nur 14 zu der genannten Oxydation von 1 Molecül As_2S_3 erforderlich nach der Gleichung: $As_2S_3 + 14\,O = As_2O_5 + 3\,SO_3$, während die übrigen 8,5 Atome Sauerstoff, in Form von Mangansuperoxydhydrat oder einer nahestehenden Verbindung aufgespeichert, nach Erhitzung des Reactionsgemisches unter Zusatz von Oxalsäure im Ueberschuss, sich diesem Reagens gegenüber activ geltend machen.

Da 1 Molecül $KMnO_4$ in saurer Flüssigkeit 2,5 Atome Sauerstoff abgibt, und da zur Oxydation von 1 Molecül As_2S_3 nach obiger Gleichung 14 Atome Sauerstoff erforderlich sind, nimmt somit die Reaction $^{14}/_{2,5}$, das heisst 5,6 Molecüle $KMnO_4$ in Anspruch. Derselbe Werth für den Chamäleonverbrauch ($^{28}/_5$ = 5,6 Molecüle pro 1 Molecül As_2S_3) ergibt sich aus der folgenden summarisch aufgestellten Gleichung:

$$5\,As_2S_3 + 28\,KMnO_4 + 27\,SO_3 = 5\,As_2O_5 + 14\,K_2SO_4 + 28\,MnSO_4.$$

Da also auf 1 Atom As (75,0) 2,8 Molecüle $KMnO_4$ (439,6) kommen, verbrauchen:

0,0536 *mg* As (in Form von As_2S_3) 1,0 *cc* $^{N}/_{100}$ $KMnO_4$-Lösung
0,25 « « « « « « 4,7 « « « «
0,50 « « « « « « 9,4 « « « « u. s. w.

Dank dem Umstande, dass von den beiden Elementen, die das Arsentrisulfid bilden, jedes für sich Sauerstoff in reichlicher Menge verbraucht, und dass infolgedessen das er-

forderliche Volumen Chamäleonlösung, bei Anwendung von $^{N}/_{100}$-Lösung, relativ beträchtlich ist, wird es möglich, auf Grund des genannten Reactionsverlaufs eine quantitative (Titrir)-Methode anzuordnen.

Der Verlauf der Titrirung ist in grossen Zügen folgender:

Man lässt die alkalische[1]) Arsentrisulfid-Lösung in einen kleinen mit 25 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung beschickten Kolben einfliessen. Nach Mischen des Inhalts mittelst einer einfachen Umschwenkung und Zusatz von 5 *cc* Schwefelsäure (5 procentig), sowie von der durch besondere Controltitrirung als erforderlich erkannten Quantität $^{N}/_{100}$-Oxalsäurelösung[2]), wird die Flüssigkeit bis zur Entfärbung erwärmt[3]) und mit $^{N}/_{100}$ $KMnO_4$-Lösung endgültig titrirt.

---

1) Als Lösungsmittel für Arsentrisulfid dient 0,5 procentige Kalilauge (Ammon ist nicht zu gebrauchen, vergl. Seite 403).

2) Zum Zweck der Controltitrirung werden 25 *cc* von der $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung mit derselben Quantität 0,5 procentiger Kalilauge, die zur Auflösung vom Arsentrisulfid verwendet worden, sowie mit 5 *cc* von der 5 procentigen Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wird bis zum Kochen erhitzt, mit der Oxalsäurelösung in geringem Ueberschuss versetzt, so dass die Mischung bei weiterer Erwärmung farblos wird. Nachdem dies geschehen, erfolgt Rücktitrirung mit $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung.

Diese Controltitrirung gibt Auskunft darüber, wie viel von der Oxalsäure-Lösung bei der Haupttitrirung zugesetzt werden soll, damit genau 25 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung durch die Oxalsäure, sowie durch die in der Kalilauge oder der Schwefelsäure etwa anwesenden Spuren von reducirenden Substanzen reducirt werden. Ein Beispiel mag angeführt werden.

Von der Oxalsäurelösung wurden 25.5 cc zugesetzt, wodurch beim Erhitzen eine farblose Flüssigkeit resultirte. Zur Rücktitrirung waren 0,3 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung erforderlich. Also:

25,0 + 0,3 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung = 25,5 *cc* Oxalsäurelösung
und 25,0 „ „ „ = 25,2 „ „

Bei der Haupttitrirung sollen also in diesem Falle 25,2 *cc* von der Oxalsäurelösung zugesetzt werden.

3) Bei der Ausarbeitung dieser Methode habe ich die Reactionsmischung vor dem Zusatz von $^{N}/_{100}$ Oxalsäurelösung bis zu beginnendem Kochen erhitzt. Dieses Verfahren, das somit bei sämmtlichen hier mitgetheilten Versuchen befolgt wurde, ist in meinem in schwedischer Sprache erschienenen Aufsatz (Upsala Läkareförenigs Förh. N. F. Bd. 6, S. 553) angegeben. Indessen hat W. Abenius Svensk kem. Tidskr. 1902, S. 81, der die Methode einer sorgfältigen Prüfung unterzogen hat, es aus mehreren Gründen für vortheilhaft gefunden, erst die Oxalsäurelösung zuzusetzen und dann bis zur Entfärbung zu erhitzen, weshalb diese von Abenius empfohlene Modification hier angeführt worden ist. Namentlich ist hierdurch eine dem ursprünglichen Verfahren anhaftende Tendenz zu etwas zu hohen Werthen beseitigt worden.

Die bei der Schlusstitrirung verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung[1]) wird mit dem Factor 0,0536 multiplicirt, wodurch man die Arsenmenge, in Milligrammen ausgedrückt, erhält.

Um bei der näheren Prüfung des hier angegebenen Verfahrens zunächst den Einfluss aller der Titrirmethode als solcher fremden Factoren auszuschliessen, wurden zuerst Versuche angestellt mit einer, jeder besonderen Serie gemeinsamen, alkalischen Arsentrisulfid-Lösung, welche unmittelbar nach der Bereitung in eine Bürette eingeführt worden war und aus dieser direct in den mit $^{N}/_{100}$ Chamäleonlösung beschickten Kolben einfliessen konnte. Aus einer grossen Anzahl derartiger Bestimmungen ging hervor, dass der Chamäleon-Verbrauch nicht nur bei der Arbeit mit innerhalb der Grenzen 0,025—0,50 *mg* wechselnden Arsenmengen befriedigend *proportional* ausfiel, sondern auch bei Anwendung von Arsentrisulfid-Lösung mit bekanntem Gehalt so gut mit dem theoretisch berechneten übereinstimmte, dass derselbe nach den vorhin angegebenen Gründen auf As umgerechnet *absolute* Werthe ergab, die in keinem Falle um mehr als 0,02 *mg* von den factischen abwichen. Einzelne Beispiele mögen hier angeführt werden.

Als Untersuchungsmaterial dienten Lösungen einer 5,0 *mg* As entsprechenden Quantität Arsentrisulfid in 0,5 procentiger Kalilauge. Für jede Serie wurde eine neue derartige Lösung gemacht.

Serie 1. Volumen der alkalischen Lösung: 50 *cc* (5 *cc* = 0,50 *mg* As).

Alkalische As_2S_3-Lösung *cc*	Factische As-Menge *mg*	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*	Differenz *mg*
5,0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
5.0	0,50	9.4	0.50	± 0,00
4,0[2])	0,40	7.5	0,40	± 0,00
3.5	0.35	6,7	0,36	+ 0.01
2,5	0,25	4.9	0.26	+ 0,01
2,5	0,25	5,0	0.27	+ 0,02
1.5	0,15	3,0	0,16	+ 0,01
1,0	0,10	2.0	0.11	+ 0,01
1,0	0.10	2.0	0.11	+ 0,01

[1]) Betreffs eventuellen Correctionsabzuges von 0,3 *cc* vergl. Seite 409.

[2]) In dieser und den folgenden Proben wurde so viel 0,5 procentige Kalilauge zugesetzt, als erforderlich war, um das Volumen der alkalischen Flüssigkeit in sämmtlichen Proben 5 *cc* betragen zu machen (zum Beispiel in der 3. Probe 1,0 *cc* u. s. w.).

Serie 2. Volumen der alkalischen Lösung: 100 *cc* (10 *cc* = 0,50 *mg* As).

Alkalische As_2S_3-Lösung *cc*	Factische As-Menge *mg*	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*	Differenz *mg*
10,0	0,50	9,4	0.50	± 0,00
10.0	0,50	9,4	0,50	± 0,00
8,0[1]	0.40	7.7	0.41	+ 0,01
7.0	0,35	7.0	0,37	+ 0,02
5,0	0.25	4.9	0.26	+ 0,01
3.0	0.15	3,1	0,17	+ 0.02
2.0	0.10	2.1	0,11	+ 0,01
1,0	0,05	1,0	0,05	± 0,00

Serie 3. Volumen der alkalischen Lösung: 100 *cc* (10 *cc* = 0,50 *mg* As).

Alkalische As_2S_3-Lösung *cc*	Factische As-Menge *mg*	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*	Differenz *mg*
5,0	0,25	4.5	0,24	— 0,01
5,0	0,25	4,5	0.24	— 0,01
4.0[2]	0,20	3,6	0.19	— 0.01
3,0	0.15	2.9	0.15	± 0,00
2,0	0.10	1,9	0,10	± 0.00
1.5	0,075	1.6	0,09	+ 0,01
1.0	0,05	1,0	0,05	± 0.00
0,5	0,025	0.6	0,03	± 0,00

Mit Rücksicht auf den eventuellen Einfluss der Verschiedenheit der Ausführung in den einzelnen Details wurde diese Titrirmethode weiterer Controle unterzogen.

Es lag die Vermuthung nahe, dass alkalische Arsentrisulfid-Lösung bei der Berührung mit der L u f t gierig Sauerstoff aufnehmen und infolgedessen schnell an Einwirkung auf Chamäleonlösung verlieren würde, ein

[1] 0.5 procentige Kalilauge wurde in dieser und den folgenden Proben zugesetzt, so dass das Volumen der alkalischen Flüssigkeit 10 *cc* betrug.

[2] Siehe Fussnote 2 auf Seite 400.

Umstand, welcher die Brauchbarkeit der Methode beeinträchtigen oder wenigstens gewisse Vorsichtsmaassregeln nothwendig machen könnte. Diese Befürchtung wurde indessen durch folgende Versuchsserie beseitigt.[1])

Von einer alkalischen Arsentrisulfid-Lösung (entsprechend annähernd 0,50 *mg* As in 10 *cc*) wurden Portionen von je 5 *cc* in 6 Kolben abgemessen, in denen ich dann die Lösung ungleich lange stehen liess, ehe Chamäleon-Zusatz, Ansäuerung und Titrirung vorgenommen wurden.

$KMnO_4$-Zusatz nach Minuten	$MMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*
0	4,6	0,25
5	4,4	0,23
10	4,4	0.23
15	4 3	0,23
20	4,3	0,23
30	4,4	0,23

Die Verschiedenheit der Stärke der Kalilauge innerhalb weiter Grenzen erwies sich ohne Einwirkung auf den Chamäleonverbrauch. Von einer mit 1procentiger Kalilauge hergestellten Arsentrisulfid-Lösung (5 *cc* = etwa 0,50 *mg* As) wurden in jeder Probe 2,5 *cc* abgemessen, worauf das gleiche Volumen destillirtes Wasser, respective Kalilauge von wechselnder Concentration; zugesetzt wurde.

Zugesetzte Flüssigkeit	KOH-Gehalt der alkalischen Mischung %	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*
Dest. Wasser	0,5	4,8	0,26
Kalilauge (1 procentig) . .	1.0	4,9	0,26
„ (2,5 procentig) .	1,75	4,6	0.25
„ (4.5 procentig) .	2,75	4,7	0,25

[1]) Damit soll nicht gesagt werden, dass eine alkalische Arsentrisulfid-Lösung unbegrenzte Haltbarkeit besitze. Dass sich ihre Oxydation in der Luft sehr langsam vollzieht, bewies unter anderem ein in die Länge gezogener Versuch. Für eine Lösung, die bei sofortiger Prüfung (pro 10 *cc*) 8,6 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung und nach $1^3/_4$ Stunden 8,3 *cc* verbrauchte, betrug der Verbrauch nach 24 Stunden noch 7,9 *cc*.

Mit derselben alkalischen Arsentrisulfid-Lösung, die in der Versuchsserie Seite 402 (oben) zur Anwendung kam, wurden Versuche angestellt, welche bewiesen, dass die Grösse des Chamäleon-Verbrauchs innerhalb bescheidener Grenzen unabhängig ist von der Zeit, während welcher Arsentrisulfid und Chamäleon-Lösung in der alkalischen Flüssigkeit mit einander in Berührung sind (das heisst der Zeit, die zwischen der Mischung der alkalischen Arsentrisulfid-Lösung mit der Chamäleon-Lösung und der Versetzung dieses Gemisches mit Schwefelsäure verstreicht.[1])

---

[1]) Dies trifft nur bei mit fixem Alkali hergestellten Lösungen zu. Mit dem Verhalten einer ammoniakalischen Arsentrisulfid-Lösung zu Chamäleonlösung hat es eine andere Bewandtniss.

Da es von vornherein gleichgültig erscheinen konnte, ob Ammoniak oder fixes Alkali zur Anwendung käme, wählte ich zufällig anfangs Ammoniak, das bei analytischer Behandlung von Arsentrisulfid allgemein als Lösungsmittel benutzt wird. Dieser Umstand wurde auf lange Zeit hinaus verhängnissvoll, dass heisst, bis ich durch einen Controlversuch mit Kalilauge fand, dass sich die bei Bearbeitung einer und derselben Quantität Arsen gewonnenen Werthe für den Chamäleon-Verbrauch in beiden Fällen wesentlich ungleich gestalteten. Ein näheres Studium ergab als Ursache die Einwirkung der Zeit, während welcher Arsentrisulfid sich zusammen mit Chamäleon-Lösung in ammoniakalischer Flüssigkeit befand. So erhielt ich zum Beispiel bei Titrirung einer und derselben ammoniakalischen Arsentrisulfid-Lösung folgende Werthe für verbrauchte $^{n}/_{100}$ Chamäleon-Lösung.

Beim	Ansäuern	0	Min.	(nach $KMnO_4$-Zusatz)	4,6 *cc*
„	„	5	„	„	5,9 „
„	„	10	„	„	6,7 „
„	„	15	„	„	7,0 „
„	„	20	„	„	7,4 „
„	„	30	„	„	8,1 „

Controlproben mit der entsprechenden Menge Ammoniak allein (bei Abwesenheit von Arsentrisulfid) zeigten nach Verlauf der gleichen Zeit (bis hinauf zu 30 Min.) gar keinen Chamäleon-Verbrauch.

Die Art der chemischen Reaction. welche dem genannten successive verlaufenden Chamäleon-Verbrauch, der den zur Oxydirung von Arsentrisulfid zu Arsensäure. respective Schwefelsäure, erforderlichen weit übersteigt, zu Grunde liegt, habe ich nicht näher ermittelt.

Umstand, welcher die Brauchbarkeit der Methode beeinträchtigen oder wenigstens gewisse Vorsichtsmaassregeln nothwendig machen könnte. Diese Befürchtung wurde indessen durch folgende Versuchsserie beseitigt.[1])

Von einer alkalischen Arsentrisulfid-Lösung (entsprechend annähernd 0,50 *mg* As in 10 *cc*) wurden Portionen von je 5 *cc* in 6 Kolben abgemessen, in denen ich dann die Lösung ungleich lange stehen liess, ehe Chamäleon-Zusatz, Ansäuerung und Titrirung vorgenommen wurden.

$KMnO_4$-Zusatz nach Minuten	$MMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*
0	4,6	0,25
5	4,4	0,23
10	4,4	0.23
15	4 3	0,23
20	4,3	0,23
30	4,4	0,23

Die Verschiedenheit der **Stärke der Kalilauge** innerhalb weiter Grenzen erwies sich ohne Einwirkung auf den Chamäleonverbrauch. Von einer mit 1 procentiger Kalilauge hergestellten Arsentrisulfid-Lösung (5 *cc* = etwa 0,50 *mg* As) wurden in jeder Probe 2,5 *cc* abgemessen, worauf das gleiche Volumen destillirtes Wasser, respective Kalilauge von wechselnder Concentration; zugesetzt wurde.

Zugesetzte Flüssigkeit	KOH-Gehalt der alkalischen Mischung %	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ *cc*	Gefundene As-Menge *mg*
Dest. Wasser	0,5	4,8	0,26
Kalilauge (1 procentig) . .	1.0	4,9	0,26
„ (2,5 procentig) .	1,75	4,6	0,25
„ (4.5 procentig) .	2,75	4,7	0,25

[1]) Damit soll nicht gesagt werden, dass eine alkalische Arsentrisulfid-Lösung unbegrenzte Haltbarkeit besitze. Dass sich ihre Oxydation in der Luft sehr langsam vollzieht, bewies unter anderem ein in die Länge gezogener Versuch. Für eine Lösung, die bei sofortiger Prüfung (pro 10 *cc*) 8,6 *cc* $^n/_{100}$ Chamäleon-Lösung und nach $1^3/_4$ Stunden 8,3 *cc* verbrauchte, betrug der Verbrauch nach 24 Stunden noch 7,9 *cc*.

Mit derselben alkalischen Arsentrisulfid-Lösung, die in der Versuchsserie Seite 402 (oben) zur Anwendung kam, wurden Versuche angestellt, welche bewiesen, dass die Grösse des Chamäleon-Verbrauchs innerhalb bescheidener Grenzen unabhängig ist von der Zeit, während welcher Arsentrisulfid und Chamäleon-Lösung in der alkalischen Flüssigkeit mit einander in Berührung sind (das heisst der Zeit, die zwischen der Mischung der alkalischen Arsentrisulfid-Lösung mit der Chamäleon-Lösung und der Versetzung dieses Gemisches mit Schwefelsäure verstreicht.[1])

[1]) Dies trifft nur bei mit fixem Alkali hergestellten Lösungen zu. Mit dem Verhalten einer ammoniakalischen Arsentrisulfid-Lösung zu Chamäleonlösung hat es eine andere Bewandtniss.

Da es von vornherein gleichgültig erscheinen konnte, ob Ammoniak oder fixes Alkali zur Anwendung käme, wählte ich zufällig anfangs Ammoniak, das bei analytischer Behandlung von Arsentrisulfid allgemein als Lösungsmittel benutzt wird. Dieser Umstand wurde auf lange Zeit hinaus verhängnissvoll, dass heisst, bis ich durch einen Controlversuch mit Kalilauge fand, dass sich die bei Bearbeitung einer und derselben Quantität Arsen gewonnenen Werthe für den Chamäleon-Verbrauch in beiden Fällen wesentlich ungleich gestalteten. Ein näheres Studium ergab als Ursache die Einwirkung der Zeit, während welcher Arsentrisulfid sich zusammen mit Chamäleon-Lösung in ammoniakalischer Flüssigkeit befand. So erhielt ich zum Beispiel bei Titrirung einer und derselben ammoniakalischen Arsentrisulfid-Lösung folgende Werthe für verbrauchte $^{n}/_{100}$ Chamäleon-Lösung.

Beim Ansäuern	0 Min.	(nach $KMnO_4$-Zusatz)	4,6 *cc*
„ „	5 „	„	5,9 „
„ „	10 „	„	6,7 „
„ „	15 „	„	7,0 „
„ „	20 „	„	7,4 „
„ „	30 „	„	8,1 „

Controlproben mit der entsprechenden Menge Ammoniak allein (bei Abwesenheit von Arsentrisulfid) zeigten nach Verlauf der gleichen Zeit (bis hinauf zu 30 Min.) gar keinen Chamäleon-Verbrauch.

Die Art der chemischen Reaction. welche dem genannten successive verlaufenden Chamäleon-Verbrauch, der den zur Oxydirung von Arsentrisulfid zu Arsensäure. respective Schwefelsäure, erforderlichen weit übersteigt, zu Grunde liegt, habe ich nicht näher ermittelt.

SO_3-Zusatz nach Minuten	$KMnO_4$-Verbrauch $\frac{N}{100}$ cc	Gefundene As-Menge mg
0	4.5	0,24
5	4,4	0,23
10	4,4	0.23
15	4.5	0,24
20	4,4	0,23
30	4,3	0,23

Ebensowenig hat sich irgend welche Abhängigkeit des Chamäleon-Verbrauchs von der Zeit, die *zwischen* dem *Schwefelsäure-Zusatz* und der *Titrirung* selbst verfliesst, nachweisen lassen. Gleichviel, ob die Titrirung sofort oder erst nach Verlauf von einer oder einigen Stunden vorgenommen wurde, es sind in beiden Fällen mit der Theorie übereinstimmende Werthe hervorgegangen. Eine Folge davon ist, dass man nicht nöthig hat, für jede einzelne Probe der Herstellung der Reactionsmischung die Titrirung unmittelbar folgen zu lassen, sondern dass man eine grössere Anzahl Reactionsmischungen hinter einander herstellen kann, um sie dann alle zusammen zu titriren. Zum Zweck der vollständigen Oxydirung von Arsentrisulfid, womit die Ermittelung der aus der oben angegebenen Gleichung berechneten Werthe für den Chamäleon-Verbrauch zusammenhängt, ist es unbedingt nothwendig, dass die zur Aufnahme der alkalischen Lösung bestimmte Menge $^N/_{100}$ Chamäleon-Lösung stets einem gewissen Minimum von »Ueberschuss« entspricht. Während zum Beispiel 15 *cc* $^N/_{100}$ Chamäleonlösung genügen, wo es sich um Arsen-Mengen bis hinauf zu 0,30 *mg* handelt, fallen bei Anwendung des gleichen Chamäleon-Zusatzes die gefundenen Werthe etwas zu niedrig aus, wenn sich die factische Arsenmenge 0,50 *mg* nähert. Eine Chamäleon-Menge von 25 *cc* $^N/_{100}$ Lösung dagegen ist für alle Arsen-Mengen bis hinauf zu 0,50 *mg* (und etwas darüber hinaus) vollständig genügend und ist daher in der obigen Beschreibung der Methode angegeben worden. Ein Minimum von Chamäleon-Ueberschuss ist, wie gesagt, unbedingt nöthig, aber ein Ueberschreiten desselben, sei es auch noch so gross, ist ohne Einfluss auf die Grösse des Chamäleon-Verbrauchs.

Die Herstellung des Reactionsgemisches, sowie die Titrirung selbst, nimmt wenig Zeit in Anspruch. Der Endpunkt ist sehr scharf markirt: 1—2 Tropfen der Titerflüssigkeit geben den Ausschlag, weshalb die Methode der subjectiven Auffassung des Untersuchers möglichst wenig Spielraum gewährt. Eine sorgfältig hergestellte $^{N}/_{10}$ Chamäleon-Lösung gibt eine Stammlösung ab, die, falls sie gut (in dunkler Flasche und an nicht zu warmem Orte) aufbewahrt wird, sich ein ganzes Jahr hindurch hält, und durch deren Verdünnung man so zu sagen im Handumdrehen sich die erforderliche Titerflüssigkeit, $^{N}/_{100}$ Chamäleon-Lösung verschafft, die sich übrigens ebenfalls, vorausgesetzt, dass sie sorgfältig verwahrt wird, praktisch genommen einen bis mehrere Monate lang unverändert erhält. Die $^{N}/_{100}$ Lösung von Oxalsäure ist dagegen, wie bekannt, vergänglicherer Natur, so dass sie von Woche zu Woche merklich an Stärke abnimmt. Dies macht die oben erwähnte Controltitrirung nothwendig, eine Maassregel, die immerhin kaum 5 Minuten in Anspruch nimmt, und deren Resultat allen im Laufe desselben und der nächstfolgenden Tage (mit denselben Reagensflüssigkeiten, Chamäleon-, Oxalsäure-, Kalilauge- und Schwefelsäure-Lösungen) ausgeführten Bestimmungen zu Gute kommt. Mit der Einfachheit der Ausführung und grosser Genauigkeit (der Fehler beläuft sich auf 1 bis ein paar $^{1}/_{100}$ *mg*) verbindet diese Methode den Vorzug, dass sie generelle Gültigkeit für jede Arsen-Quantität bis hinauf zu 0,50 *mg*[1]) besitzt. Falls nämlich das Arsen in Form von Trisulfid und frei von jeder anderen, in 0,5procentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur löslichen, Chamäleon reducirenden Substanz auftritt.

Bei dem Bestreben, die in Rede stehende quantitative Arsen-Bestimmungsmethode auch für *praktische* Zwecke brauchbar zu machen, musste sich demnach das Augenmerk in erster Linie darauf richten, wie unter den complicirteren Verhältnissen, die uns bei der Prüfung von Handelswaaren aller Art entgegentreten, den genannten Hauptbedingungen Rechnung getragen werden könne.

Durch Anwendung des in der Methodik der Prüfung auf Arsen einen grossen Fortschritt bezeichnenden Schneider'schen Verfahrens (Destillation der zu untersuchenden Substanz mit concentrirter Salzsäure)

1) Vorläufige Versuche haben an die Hand gegeben, dass sich das Verfahren auch für grössere Arsen-Mengen ausarbeiten lässt.

erlangt man freilich den höchst wesentlichen Vortheil, dass die in der Probe enthaltene Arsen-Menge auf eine ganz kleine Masse concentrirt werden kann; aber sei es, dass man die Destillationsdämpfe in verdünnter Salpetersäure auffängt und die Mischung bis zur Trockne abdampft, sei es, dass man die Destillationsdämpfe in Wasser einführt, mit Schwefelwasserstoff fällt, den arsentrisulfidhaltigen Niederschlag abfiltrirt, denselben in Ammoniak löst und die ammoniakalische Lösung bis zur Trockene abdampft, so findet sich regelmässig organische Substanz in dem auf diese Weise gewonnenen Trocken-Rückstand. Versuche, denselben *direct* mit Thiacetsäure zu behandeln, ergaben eine in höherem oder geringerem Grade mit durch Auswaschen nicht eliminirbarer, Chamäleon reducirender Substanz verunreinigte Trisulfidfällung, was bei den folgenden Titrirversuchen zu unregelmässigen Analysenwerthen führte. Dieser Uebelstand musste vor allen Dingen beseitigt werden. Zur Vernichtung von eventuell anwesenden, die folgende Titrirung beeinträchtigenden Stoffen wird der Abdampfungsrückstand — vor der Arsentrisulfid-Fällung mittelst Thiacetsäure — in energischer Weise mit Chamäleonlösung im Ueberschuss, die man in der Wärme bei sowohl alkalischer als saurer Reaction wirken lässt, behandelt. Es folgen hier im Zusammenhang die nöthigen Angaben über die weitere Behandlung des Trockenrückstandes [1]).

I. Oxydirung des Trockenrückstandes, respective Zerstörung der überschüssigen Chamäleonlösung.

a) Die Porzellanschale, auf deren Boden sich der kleine Abdampfungsrückstand befindet, wird auf ein Wasserbad gebracht, worauf man successive *zusetzt:*
   2 *cc Kalilauge* (0,5 procentig), Erwärmung etwa 1 Minute.
   2 « *Chamäleonlösung* (5 procentig), Erwärmung etwa 3 Minuten.
   2 « *Schwefelsäure* (5 procentig), Erwärmung etwa 3 Minuten.
   1 « *Weinsäure* (20 procentig), Erwärmung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

b) Der Inhalt wird durch ein kleines Filter in eine andere Porzellanschale *filtrirt.* Die erstere Schale wird mit 2 *cc* destillirtem Wasser ausgespült, welches man dann durch das Filter hindurchlaufen lässt.

---

[1]) Es können mehrere, etwa 10 bis 12, gleichzeitig in Angriff genommen werden.

II. Behandlung mit Thiacetsäure.

Die Schale wird wieder auf das Wasserbad gestellt; nach etwa 1 Minute *Zusatz* von:

1 *cc Thiacetsäure* (5 procentig), Erwärmung etwa 3 Minuten (eventuell anwesendes As wird in Form von Arsentrisulfid ausgefällt), worauf die Schale circa 5 Minuten lang[1]) zum Erkalten hingestellt wird.[2])

III. Weitere Behandlung des Niederschlages.

a) Der Niederschlag wird *auf* ein kleines *Filter gebracht*, wobei die Schale mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure (0,5 procentig) nachgespült wird.

b) Dann wird er nebst Filter *ausgewaschen* mit:
 5 × 2 *cc Schwefelsäure* (0,5 procentig) und darauf mit
 3 × 2 « *destillirtem Wasser.*[2])

c) Unter die Trichterröhre wird ein mit $^{n}/_{100}$-Chamäleonlösung beschickter Kolben gestellt, und das Filter wird übergossen mit
 3 × 2 *cc Kalilauge* (0,5 procentig),
wobei man *die alkalische Lösung* direct in die Chamäleon-Lösung hinabträufeln lässt.

Darauf wird in der auf Seite 400 beschriebenen Weise verfahren, mit der Einschränkung, dass von dem gefundenen Chamäleon-Verbrauch (in Cubikcentimetern ausgedrückt) ein Abzug von 0,3 *cc* gemacht wird (über diese Correction siehe Seite 409).

Diesem Schema mögen einige erläuternde Bemerkungen beigefügt werden.

I a) Nach jedem Reagenszusatz wird der Inhalt durch ein- bis zweimaliges Umschwenken gemischt.

Der schwarzbraune Niederschlag (von Mangansuperoxyd-Hydrat oder dergleichen), der bei der Chamäleon-Behandlung zu Boden fällt, löst sich wieder schnell unter der Einwirkung der

---

1) Diese Frist kann füglich zum Zurechtmachen des Filters benutzt werden.

2) Sollte es ungelegen sein, die Behandlung unmittelbar fortzusetzen, so kann man dieselbe hier unterbrechen, ja sogar erst am folgenden Tage die Arbeit wieder aufnehmen; die Schale, respective der Trichter, wird in diesem Falle mit einem Uhrglas bedeckt.

Weinsäure[1]), so dass eine farblose, wasserklare Flüssigkeit zurückbleibt. Sollte indessen einmal ausnahmsweise[2]), das heisst bei einer aussergewöhnlich grossen Menge organischer Substanz, während der Erwärmung die violette Farbe der Chamäleonlösung verschwinden oder ganz schwach werden, so setzt man noch ein paar Cubikcentimeter von derselben (und bei dem Schwefelsäure-Zusatz die gleiche Quantität *extra* von diesem Reagens) zu.

Die Weinsäurelösung wird zur Aufbewahrung mit einigen Tropfen Chloroform versetzt, wodurch sonst auftretender lästiger Schimmelbildung vorgebeugt wird.

b) Diese Filtrirung (4 *cm*-Filter empfehlenswerth) ist, obwohl in der grossen Mehrzahl der Fälle sicher überflüssig, als ein Glied der Methode mit angeführt worden, da sie in gewissen Fällen nothwendig ist. Zuweilen bleibt nämlich nach der Behandlung mit Weinsäure eine wachs- oder paraffinähnliche Substanz zurück, die sich wie eine Haut über die Flüssigkeit legt, bei der Behandlung mit Thiacetsäure den Arsentrisulfid-Niederschlag verunreinigt und, obwohl nicht an sich Chamäleon reducirend, das reguläre Auswaschen des Arsentrisulfid-Niederschlags erschwert.

II) Die Thiacetsäurelösung wird bereitet durch Umschütteln von 5 *cc* Thiacetsäure, die in dem Zustande, in welchem sie von Merck (Darmstadt) geliefert wird, fast unbegrenzte Haltbarkeit besitzt, mit 100 *cc* destillirtem Wasser, worauf die Lösung filtrirt und an dunkler und kühler Stelle aufbewahrt wird. Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff wird sie allmählich zersetzt; doch habe ich noch eine 1 Monat alte Lösung brauchbar gefunden.[3])

---

1) Als *Reductions*mittel sind unter anderem geprüft worden: Oxalsäure, Milchsäure, Natriumsulfit und Thiacetsäure, aber keines hat sich als so vortheilhaft in jeder Hinsicht erwiesen wie Weinsäure.

2) Dies ist mir bei Anwendung der Methode auf Handelswaaren (Juteteppich von 11,3 *g* Gewicht per 100 *qcm*) einmal vorgekommen.

3) Alle meine nach Hunderten zählenden Versuche, unter Variation der Einzelheiten, die Reactionsmischung vollständig *einzutrocknen*, wodurch der Thiacetsäureüberschuss hätte auf die einfachste Weise entfernt werden können, ergaben ein miserables Endresultat. Dies lag daran, dass das einmal gefällte Arsen-Trisulfid beim Eintrocknen theilweise wieder zerstört wurde, so dass, nach Aufschlämmen des Abdampfungsrückstandes in Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder dergleichen und Filtriren der Mischung, in dem *Filtrate* stets Arsen nachgewiesen werden konnte.

III a) Ein Filter — vom besten Papier (zum Beispiel Munktell's »MOO«) von 4 *cm* Durchmesser — wird sorgfältig in einen ganz kleinen Trichter eingelegt. Beim Ueberführen des Niederschlages auf das Filter bedient man sich eines Glasstabes. Die zum Nachspülen der Schale erforderliche Menge Schwefelsäure wird am bequemsten aus einer Spritzflasche, ungefähr je 2 *cc*, aufgespritzt. Wenn der Niederschlag auf das Filter gebracht worden ist, wird die Trichterröhre durch eine leichte Schnellbewegung von etwa anhaftendem Inhalt befreit.

Das Gefäss mit dem Thiacetsäuregeruch verbreitenden, *ersten* Filtrate wird entfernt und durch ein Spitzglas ersetzt, an welchem eine 10 *cc*-Marke angebracht ist.

b) Die Waschflüssigkeit, Schwefelsäure, respective destillirtes Wasser, wird mittelst einer 2 *cc*-Pipette zugesetzt, welche Quantität genau ein 4 *cm*-Filter ausfüllt. Die 10 *cc*-Marke hat die Aufgabe, das Zählen der zugesetzten Schwefelsäure-Portionen überflüssig zu machen. Wenn die Waschflüssigkeit die Marke erreicht, hat das Filter die erforderlichen 5 mal 2 *cc*-Portionen erhalten.

Durch die Behandlung mit Chamäleon und das darauf folgende Auswaschen, welche den Zweck haben, die in die Flüssigkeit eingeführten, aber in Wasser leichtlöslichen Stoffe, Weinsäure und Thiacetsäure, zu entfernen, erscheint das auf dem Filter aufgenommene Arsen-Trisulfid frei von jeder anderen in 0,5procentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur löslichen, Chamäleon reducirenden Substanz.

c) Der Correctionsabzug ist dadurch bedingt, dass auch die feineren Filtrirpapierqualitäten Spuren von Substanz enthalten, die, obwohl unlöslich in 0,5 procentiger Schwefelsäure und destillirtem Wasser, bei der Behandlung des Filters mit 0,5 procentiger Kalilauge in Lösung geht, und die für ein 4 *cm*-Filter ungefähr 0,3 *cc* $^{N}/_{100}$-Chamäleon-Lösung in Anspruch nimmt.[1])

Dieselben (N.B. nicht höhere) Werthe des Chamäleon-Verbrauchs ergaben auch blinde Versuche unter Anwendung des ganzen Verfahrens (Oxydirung, Behandlung mit Thiacetsäure et cetera), was

---

[1]) Für Munktell's „MOO", „M_1 F", „M_2" und Schleicher & Schülls „589" wurde der eigene $KMnO_4$-Verbrauch dieser Filter zu 0,3, 0,4, 0,2 und 0,3 *cc* $^{N}/_{100}$ Chamäleonlösung bestimmt.

seinerseits bewies, dass die angegebenen Auswaschmaassregeln zur Beseitigung der Weinsäure, beziehungsweise Thiacetsäure, hinreichend sind.

Das hier mitgetheilte Verfahren ist probirt worden, *theils* an Trockenrückständen, in denen Rohrzucker die Stelle der organischen Substanz vertrat (A), *theils* an solchen, welche mittelst Schneider's Destillationsmethode aus verschiedenartigen Handelswaaren gewonnen waren (B), im letzteren Falle mit Berücksichtigung eines in Aussicht genommenen Grenzgehalts von 0,25 *mg* (als des höchsten erlaubten in einer bestimmten Menge Material).

A. Das Untersuchungsobject wurde so hergestellt, dass in einer Porzellanschale die abgemessene Menge Arsen-Lösung mit 1 *cc* Rohrzucker-Lösung (1 procentig) und 1 *cc* Salpetersäure (25 procentig) zur Trockene verdampft wurde. Bei 40 derartigen Proben mit zwischen 0,05 und 0,50 *mg* wechselnder Arsen-Menge betrug die Differenz von der aus dem Chamäleon-Verbrauch berechneten Arsenmenge höchstens 0,03 *mg* (durchschnittlich 0,01 *mg*).

B. In dieser Versuchsreihe wurde nach folgendem Plane gearbeitet.

Von Tapeten wurden bei jeder Probe 200 *qcm* angewandt, von anderen Objecten mit überwiegender Flächenausdehnung (Stoffen, Teppichen, Papiergegenständen et cetera) 100 *qcm* und von verschiedenen anderen Gegenständen (Stearinlichtern, Siegellack et cetera) 15 *g*.

Bei der Destillation nach Schneider wurden die Dämpfe in verdünnter Salpetersäure aufgefangen. Das Destillat wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingetrocknet, eventuell nach Zusatz von einer abgemessenen Menge Arsen-Lösung, worauf der entstandene Trockenrückstand in der oben angegebenen Weise behandelt wurde. Mit jedem Material wurden zwei Versuche gemacht, von denen der zuerst vorgenommene den Zweck hatte, den eigenen Arsen-Gehalt des Materials zu ermitteln. Nachdem derselbe bestimmt worden war, wurde bei der zweiten Prüfung zum Destillat die Arsen-Menge hinzugesetzt, welche erforderlich war, um zusammen mit dem eigenen Arsen-Gehalt des Materiales 0,25 *mg* auszumachen. War das Material als arsenfrei befunden, so wurden 0,25 *mg* Arsen zugesetzt, war dessen eigener Arsen-Gehalt zum Beispiel zu 0,08 *mg* bestimmt worden, betrug der Zusatz 0,17 *mg* und so weiter.

Es folgt hier ein Resumé der Versuchsprotokolle.

Tapeten (200 *qcm*).

	Im Material gefundene As-Menge *mg*	Zugesetzte As-Menge *mg*	Nach As-Zusatz gefundene As-Menge *mg*	Differenz gegen 0,25 *mg*	Gewicht pro 200 *qcm* *g*	Anmerkung
1.	0.01	0,24	0.29	+ 0,04	1,6	
2.	0,07	0,18	0,25	0,00	2,1	
3.	0,00	0,25	0,29 } [1]	+ 0,04	2,2	
4.	0,00	0,25	0.26 } [1]	+ 0,01	2,2	
5.	0.02	0,23	0,24	— 0,01	2,3	
6.	0,02	0,23	0,22	— 0,03	2,3	Gefirnisst.
7.	0.01	0,24	0,27	+ 0,02	2,4	Gefirnisst.
8.	0.13	0,12	0,25	0,00	2,5	
9.	0.01	0.24	·0,30	+ 0,05	2,5	
10.	0,06	0,19	0,23	— 0,02	2,9	
11.	0,09	0.16	0,22	— 0,03	3,1	
12.	0.08	0,17	0,23	— 0,02	3,2	
13.	0,03	0,22	0,23	— 0,02	4,3	
			Stoffe (100 *qcm*).			
14.	0,00	0,25	0,26	+ 0,01	0,7	Seide.
15.	0,02	0,23	0,23	— 0,02	1,3	Kattun.
16.	0,01	0,24	0,24	— 0,01	1,8	Rollvorhang.
17.	0,00	0,25	0,24 } [1]	— 0.01	1,9	Wollenflanell.
18.	0,00	0,25	0,26 } [1]	+ 0,01	1,9	"
19.	0,00	0,25	0,25 } [1]	0,00	2,0	Seidenplüsch.
20.	0,00	0.25	0,24 } [1]	— 0,01	2,0	"
21.	0,03	0,22	0,23	— 0,02	2,3	Baumwollenflanell.
22.	0,01	0.24	0,24	— 0,01	2.4	Tuch
23.	0,07	0,18	0,25	0,00	2,7	Lampenschirm.
24.	0,03	0,22	0.26	+ 0,01	2,8	Löschpapier.
25.	0,08	0.17	0,22	— 0,03	3.1	Wollenrips.
26.	0,00	0,25	0,25 } [1]	0,00	3,5	Bettzwillich.
27.	0.00	0.25	0,25 } [1]	0,00	3,5	"
28.	0.03	0,22	0,28	+ 0,03	6,2	Ueberrockstoff.
29.	0,02	0,23	0,26	+ 0,01	6,3	Saffian.
30.	0.02	0.23	0,27	+ 0,01	6,6	Wollenfilz.
31.	0,01	0,24	0.28	+ 0,02	6,7	Mantelzeug.
32.	0,02	0.23	0,25	+ 0,03	11,3	Teppich (Jute-).
33.	0,05	0,20	0,25	0,00	13,0	" (Brüsseler-).
34.	0,08	0.17	0,25	0,00	17,7	" (L inoleum-)

[1]) Doppelbestimmungen mit demselben Material.

Andere Gegenstände (15 *g*).

	Im Material gefundene As-Menge *mg*	Zugesetzte As-Menge *mg*	Nach As-Zusatz gefundene As-Menge *mg*	Differenz gegen 0,25 *mg*	Anmerkung
35.	0,08	0,17	0,23	— 0,02	Siegellack.
36.	0.00	0,25	0.27	+ 0.02	Stearinlicht.
37.	0,00	0,25	0,23	— 0,02	Wachskerze.
38.	0.00	0.25	0.27	+ 0,02	Raffinade.
39.	0,00	0.25	0,28 [1]	+ 0,03	GetrockneteAepfel.
40.	0,00	0,25	0,29 [1]	+ 0.04	„

Aus diesen mit einem seiner chemischen Natur nach sehr verschiedenartigen Material angestellten Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Entstehung der bei dem Schneider'schen Verfahren in das Destillat übergehenden Producte bis zu einem gewissen Grade den Genauigkeitsgrad der Methode herabsetzt, wie dieser aus den unter einfacheren Bedingungen gemachten Experimenten hervorgegangen, dass aber andererseits die Differenz, auch bei Bearbeitung eines so kritischen Materials wie des unter Nummer 32 — 40 aufgeführten, in keinem Falle 0,05 ($^1/_{20}$) *mg* überschritten und durchschnittlich sich nur auf 0,02 *mg* belaufen hat.

Bei 20 von Abenius (a. a. O.) ausgeführten Controlversuchen mit zwischen 0,05 und 0,50 *mg* wechselnden Arsen-Mengen, wobei die Arsen-Menge in den Destillationskolben eingeführt wurde — in mehreren Fällen zusammen mit 5 *g* Wollgarn — waren die Abweichungen von den berechneten Werthen

in 7 Fällen : 0,00—0,01 *mg*
« 11 « : 0,01—0.02 «
« 2 « : 0,02—0,03 «

Die durch die Methode erreichte Präcision scheint somit ziemlich hohen Ansprüchen zu genügen.

Wer zum ersten Mal die obige Darstellung durchliest, wird leicht den Eindruck bekommen, als ob die Methode in hohem Grade zeitraubend und unbequem sein müsse. Dies dürfte aber doch nicht der

[1]) Doppelbestimmungen mit demselben Material.

Fall sein. Das fragliche Verfahren beruht nämlich auf durch und durch einfachen und schnell auf einander folgenden Handgriffen. Bei gleichzeitiger Bearbeitung von 7 bis 8 Proben betrug die Zeit, welche von der ersten Behandlung des Trockenrückstandes bis zum Schluss der letzten Titrirung verfloss, im Durchschnitt $1^3/_4$ Stunden.

Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie.

Von

E. Riegler.

Princip: Jodsaure Salze werden durch Hydrazinsulfat in der Weise reducirt, dass anfangs Jod und Stickstoff in Freiheit gesetzt werden:

$$1)\quad 5\,N_2H_4H_2SO_4 + 4\,NaJO_3 = 2\,Na_2SO_4 + 3\,H_2SO_4 + 12\,H_2O + 4\,J + 5\,N_2.$$

Andererseits wirkt das im Ueberschuss vorhandene Hydrazinsulfat auf das frei gewordene Jod derart ein, dass sich Jodwasserstoff bildet und ebenfalls Stickstoff frei wird:

$$2)\quad N_2H_4H_2SO_4 + 4\,J + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,H_2O + 4\,HJ + N_2.$$

Die definitive Zersetzung der jodsauren Salze durch einen Ueberschuss von Hydrazinsulfat wird demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3)\quad 6\,N_2H_4H_2SO_4 + 4\,NaJO_3 = 2\,Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + 4\,HJ + 12\,H_2O + 6\,N_2.$$

Man kann daher aus dem entwickelten Volumen Stickstoff, welcher in einer Messröhre aufgefangen wird, die entsprechende Menge Jodsäure berechnen.

Es folgt nämlich aus Gleichung 3, dass 1 *mg* Stickstoff entspricht 4,175 *mg* Jodsäure (JO_3H), oder 1 *cc* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* Druck entspricht 5,2216 *mg* Jodsäure.[1]) Nun kennt man die Menge der verschiedenen Basen, welche sich mit einem Aequivalent Jodsäure verbinden; man kann demnach aus der Jodsäuremenge, welche zur Neutralisation einer gegebenen Basenmenge nothwendig ist, die entsprechende Basenmenge berechnen. Bezeichnen wir das Aequivalentgewicht einer Base mit E, die Menge Jodsäure, welche eine unbekannte Menge x dieser Base neutralisirt, mit P, so hat man:

$$x : E = P : 175{,}85\ ^{2}),\ \text{demnach:}\ x = \frac{P}{175{,}85} \times E\ (4).$$

[1]) 1 *cc* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* Druck (argonfrei) habe ich = 1,2507 *mg* berechnet.

[2]) 175,85 ist das Aequivalent der Jodsäure.

Nehmen wir an, dass das auf 0° und 760 *mm* Druck reducirte Volumen Stickstoff, welches die Menge P Jodsäure aus Hydrazinsulfat in Freiheit setzt, wäre Vo, so haben wir:

$$P = Vo \times 5{,}2216.$$

Setzt man in der Gleichung (4) an Stelle von P obigen Werth, so ist:

$$x = \frac{Vo \times 5{,}2216}{175{,}85} \times E \text{ oder } x = Vo \times \frac{5{,}2216}{175{,}85} \times E;$$

da aber $\frac{5{,}2216}{175{,}85} = 0{,}0297$ ist, so kann man setzen:

$$x = Vo \times 0{,}0297 \times E \quad (5).$$

Das heisst, man findet das Gewicht x der Base, indem man das aufgefangene Volumen Stickstoff auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt, dasselbe mit dem Factor 0,0297 multiplicirt und das so erhaltene Product abermals mit dem Aequivalent der betreffenden Base multiplicirt.

Nun ist es einleuchtend, dass man für die verschiedenen wichtigeren Basen den Ausdruck **E $\times$ 0,0297** ein für alle Mal berechnen und notiren kann. In diesem Falle ist die Berechnung höchst einfach; man reducirt das aufgefangene Volumen Stickstoff auf 0° und 760 *mm* Druck und multiplicirt dasselbe mit dem constanten Factor der betreffenden Base.

Ich habe diese Factoren für die wichtigeren Basen zusammengestellt.

Namen der Base	Aequivalent	Factor
Natriumhydroxyd . .	$NaOH = 40{,}06$	1,1898
Natriumoxyd	$\frac{Na_2O}{2} = 31{,}05$	0,9222
Kaliumhydroxyd . . .	$KOH = 56{,}16$	1.6679
Kaliumoxyd	$\frac{K_2O}{2} = 47{,}15$	1,4003
Calciumhydroxyd . .	$\frac{Ca(OH)_2}{2} = 37.01$	1,0992
Calciumoxyd	$\frac{CaO}{2} = 28.00$	0,8316
Baryumhydroxyd . .	$\frac{Ba(OH)_2}{2} = 85{,}71$	2,5456
Baryumoxyd	$\frac{BaO}{2} = 76{,}70$	2,2779
Ammoniak	$NH_3 = 17{,}04$	0,5061

Die Factoren derjenigen Basen, welche in dieser Tabelle nicht angeführt sind, kann man sehr leicht berechnen; man hat nur das Aequivalentgewicht der betreffenden Base mit dem Factor 0,0297 zu multipliciren.

Der Apparat, welchen ich benutze, ist das bekannte Knop-Wagner'sche Azotometer, dessen Construction und Gebrauch ich als bekannt voraussetze. Die Ausführung ist folgende: Man bringt in ein Kölbchen die Lösung der zu bestimmenden Base in Wasser, deren Volum aber nicht mehr als 20—30 *cc* betragen darf; dann fügt man 2—3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt tropfenweise eine 2procentige Jodsäurelösung[1]) einfliessen (unter fortwährendem Schütteln des Kölbchens), bis vollständige Entfärbung eintritt.

Die entfärbte Mischung bringt man in die äussere Abtheilung des Entwickelungsgefässes des Azotometers, was mittelst Nachspülens mit etwa 10—15 *cc* Wasser vollständig zu erreichen ist; in das innere Gefässchen des Entwickelungsapparates gibt man vorsichtig eine Messerspitze (etwa 0,5 *g*) Krystalle von Hydrazinsulfat.

Das Entwickelungsgefäss wird mit einem passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und in das dem Apparate zugehörige Kühlgefäss so tief eingesenkt, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäss, sowie auch der hohe Glascylinder, in welchem sich die beiden communicirenden Büretten befinden, sind mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt.

Durch den Kautschukstopfen, welcher das Entwickelungsgefäss verschliesst, geht eine mit einem Glashahne versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Der Glashahn wird entfernt, und der untere Meniscus des Wasserspiegels in der getheilten Bürette genau auf den Nullpunkt eingestellt. Nach ungefähr 10 Minuten wird der Glashahn an seiner Stelle fest eingesetzt, und zwar so, dass das Entwickelungsgefäss mit der getheilten Bürette in Verbindung steht.

Man nimmt nun das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, lässt aus der ungetheilten Bürette etwa 10 *cc* Wasser ablaufen und schüttelt etwa $^1/_2$ Minute kräftig durch; man wartet einige

---

1) Sie wird dargestellt, indem man 10 *g* krystallisirte Jodsäure in 500 *cc* Wasser auflöst und nöthigenfalls (wenn die Lösung etwas trübe ist) filtrirt; diese Lösung ist unbegrenzt lange Zeit haltbar.

Minuten ab, schüttelt wieder $^1/_2$ Minute und wiederholt dieses Verfahren, bis der anfangs gelb erscheinende Inhalt des Entwickelungsgefässes endlich farblos wird.

In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, steigt das Wasser in der ungetheilten Bürette; man muss demnach durch Oeffnen des seitlichen Hahnes dasselbe in entsprechendem Maasse ablaufen lassen.

Dann stellt man das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlgefäss, wartet 10—15 Minuten und stellt das Wasserniveau in beiden Büretten gleich hoch; gleichzeitig liest man die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab.[1])

Das entwickelte Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen bei 0° und 760 *mm* Druck reducirt und mit dem Factor der zu bestimmenden Base multiplicirt. Das Product ergibt die Menge dieser Base in Milligrammen. Ich will folgenden Versuch anführen: 30 *cc* einer Lösung von Natriumhydroxyd, mit 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mittelst der 2 procentigen Jodsäurelösung genau neutralisirt, entwickelte nach obiger Methode aus Hydrazinsulfat 36,2 *cc* Stickstoff bei der Temperatur von 15° und 750 *mm* Druck. Reducirt man dieses Volumen auf 0° und 760 *mm* Druck; so erhält man 33,2 *cc*; folglich

$$33{,}2 \times 1{,}1898\,^{2)} = 39{,}50\ mg\ NaOH.$$

Um die Berechnung noch mehr zu vereinfachen, habe ich die folgende Tabelle ausgearbeitet. Man multiplicirt das entwickelte Volumen Stickstoff mit dem der Versuchstemperatur und dem herrschenden Barometerstande entsprechenden Factor; das Product, multiplicirt mit dem Aequivalent der betreffenden Base, ergibt das Gewicht derselben in Milligrammen, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0°, die Tension des Wasserdampfes, wie auch der Factor 0,0297 berücksichtigt wurde.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle werden sowohl Barometerstand als auch Temperatur abgerundet, das heisst, Werthe unter $^1/_2$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $^1/_2$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

---

[1]) Der direct abgelesene Barometerstand wird auf 0° reducirt, indem man bei der Temperatur von 10—12° 1 *mm*, bei 13—19° 2 *mm* und bei 20—25° 3 *mm* davon abzieht.

[2]) Der constante Factor für NaOH.

Bar. mm	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
730	02647	02634	02622	02609	02596	02583	02570	02556	02543	02529
731	02651	02637	02625	02610	02600	02587	02574	02560	02546	02532
732	02654	02640	02629	02613	02604	02590	02577	02563	02550	02536
733	02658	02644	02632	02617	02608	02594	02580	02566	02553	02540
734	02661	02647	02636	02620	02611	02597	02584	02570	02557	02543
735	02665	02650	02639	02624	02615	02600	02587	02573	02560	02546
736	02668	02654	02643	02627	02618	02604	02591	02576	02564	02550
737	02671	02658	02646	02630	02622	02607	02594	02580	02568	02553
738	02675	02661	02649	02634	02626	02611	02597	02584	02571	02557
739	02678	02667	02653	02639	02630	02615	02601	02588	02575	02560
740	02684	02671	02658	02644	02633	02618	02605	02592	02578	02564
741	02687	02674	02661	02647	02637	02622	02608	02596	02582	02567
742	02691	02678	02665	02650	02641	02625	02612	02600	02585	02570
743	02694	02681	02668	02654	02644	02630	02615	02603	02588	02574
744	02698	02684	02673	02658	02647	02634	02619	02606	02592	02578
745	02701	02688	02676	02661	02651	02637	02622	02609	02595	02582
746	02705	02691	02680	02664	02655	02640	02626	02613	02598	02585
747	02708	02695	02683	02668	02657	02644	02629	02617	02602	02588
748	02711	02698	02687	02671	02661	02647	02632	02620	02606	02591
749	02716	02704	02690	02676	02665	02651	02636	02624	02610	02595
750	02721	02708	02695	02681	02669	02655	02642	02628	02614	02601
751	02724	02711	02698	02684	02672	02658	02645	02632	02618	02605
752	02728	02714	02702	02687	02676	02662	02649	02636	02621	02608
753	02732	02718	02705	02690	02680	02665	02652	02640	02625	02612
754	02735	02721	02708	02694	02683	02668	02656	02643	02628	02615
755	02739	02724	02712	02697	02687	02672	02660	02646	02632	02619
756	02742	02728	02716	02701	02690	02674	02663	02650	02636	02623
757	02745	02732	02720	02704	02694	02680	02667	02653	02640	02627
758	02749	02735	02723	02708	02697	02683	02670	02657	02643	02630
759	02754	02739	02726	02712	02700	02686	02674	02660	02647	02634
760	02758	02744	02730	02717	02704	02690	02678	02664	02650	02637
761	02761	02748	02734	02721	02708	02694	02682	02668	02654	02640
762	02765	02751	02738	02724	02712	02698	02685	02672	02657	02644
763	02768	02755	02741	02728	02715	02702	02688	02675	02660	02648
764	02772	02758	02744	02731	02718	02705	02692	02678	02664	02651
765	02776	02762	02748	02734	02722	02708	02696	02682	02667	02654
766	02779	02765	02752	02738	02726	02712	02700	02686	02670	02657
767	02783	02769	02756	02742	02730	02716	02703	02690	02674	02660
768	02786	02772	02760	02745	02733	02720	02706	02693	02677	02664
769	02789	02776	02764	02748	02737	02720	02710	02696	02680	02667
770	02793	02793	02780	02752	02740	02726	02714	02700	02685	02670

Minuten ab, schüttelt wieder $^1/_2$ Minute und wiederholt dieses Verfahren, bis der anfangs gelb erscheinende Inhalt des Entwickelungsgefässes endlich farblos wird.

In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, steigt das Wasser in der ungetheilten Bürette; man muss demnach durch Oeffnen des seitlichen Hahnes dasselbe in entsprechendem Maasse ablaufen lassen.

Dann stellt man das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlgefäss, wartet 10—15 Minuten und stellt das Wasserniveau in beiden Büretten gleich hoch; gleichzeitig liest man die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab.[1])

Das entwickelte Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen bei 0° und 760 *mm* Druck reducirt und mit dem Factor der zu bestimmenden Base multiplicirt. Das Product ergibt die Menge dieser Base in Milligrammen. Ich will folgenden Versuch anführen: 30 *cc* einer Lösung von Natriumhydroxyd, mit 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mittelst der 2 procentigen Jodsäurelösung genau neutralisirt, entwickelte nach obiger Methode aus Hydrazinsulfat 36,2 *cc* Stickstoff bei der Temperatur von 15° und 750 *mm* Druck. Reducirt man dieses Volumen auf 0° und 760 *mm* Druck; so erhält man 33,2 *cc*; folglich

$$33{,}2 \times 1{,}1898\,^{2)} = 39{,}50\ mg\ \mathrm{NaOH}.$$

Um die Berechnung noch mehr zu vereinfachen, habe ich die folgende Tabelle ausgearbeitet. Man multiplicirt das entwickelte Volumen Stickstoff mit dem der Versuchstemperatur und dem herrschenden Barometerstande entsprechenden Factor; das Product, multiplicirt mit dem Aequivalent der betreffenden Base, ergibt das Gewicht derselben in Milligrammen, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0°, die Tension des Wasserdampfes, wie auch der Factor 0,0297 berücksichtigt wurde.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle werden sowohl Barometerstand als auch Temperatur abgerundet, das heisst, Werthe unter $^1/_2$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $^1/_2$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

---

[1]) Der direct abgelesene Barometerstand wird auf 0° reducirt, indem man bei der Temperatur von 10—12° 1 *mm*, bei 13—19° 2 *mm* und bei 20—25° 3 *mm* davon abzieht.

[2]) Der constante Factor für NaOH.

Bar. mm	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
730	02647	02634	02622	02609	02596	02583	02570	02556	02543	02529
731	02651	02637	02625	02610	02600	02587	02574	02560	02546	02532
732	02654	02640	02629	02613	02604	02590	02577	02563	02550	02536
733	02658	02644	02632	02617	02608	02594	02580	02566	02553	02540
734	02661	02647	02636	02620	02611	02597	02584	02570	02557	02543
735	02665	02650	02639	02624	02615	02600	02587	02573	02560	02546
736	02668	02654	02643	02627	02618	02604	02591	02576	02564	02550
737	02671	02658	02646	02630	02622	02607	02594	02580	02568	02553
738	02675	02661	02649	02634	02626	02611	02597	02584	02571	02557
739	02678	02667	02653	02639	02630	02615	02601	02588	02575	02560
740	02684	02671	02658	02644	02633	02618	02605	02592	02578	02564
741	02687	02674	02661	02647	02637	02622	02608	02596	02582	02567
742	02691	02678	02665	02650	02641	02625	02612	02600	02585	02570
743	02694	02681	02668	02654	02644	02630	02615	02603	02588	02574
744	02698	02684	02673	02658	02647	02634	02619	02606	02592	02578
745	02701	02688	02676	02661	02651	02637	02622	02609	02595	02582
746	02705	02691	02680	02664	02655	02640	02626	02613	02598	02585
747	02708	02695	02683	02668	02657	02644	02629	02617	02602	02588
748	02711	02698	02687	02671	02661	02647	02632	02620	02606	02591
749	02716	02704	02690	02676	02665	02651	02636	02624	02610	02595
750	02721	02708	02695	02681	02669	02655	02642	02628	02614	02601
751	02724	02711	02698	02684	02672	02658	02645	02632	02618	02605
752	02728	02714	02702	02687	02676	02662	02649	02636	02621	02608
753	02732	02718	02705	02690	02680	02665	02652	02640	02625	02612
754	02735	02721	02708	02694	02683	02668	02656	02643	02628	02615
755	02739	02724	02712	02697	02687	02672	02660	02646	02632	02619
756	02742	02728	02716	02701	02690	02674	02663	02650	02636	02623
757	02745	02732	02720	02704	02694	02680	02667	02653	02640	02627
758	02749	02735	02723	02708	02697	02683	02670	02657	02643	02630
759	02754	02739	02726	02712	02700	02686	02674	02660	02647	02634
760	02758	02744	02730	02717	02704	02690	02678	02664	02650	02637
761	02761	02748	02734	02721	02708	02694	02682	02668	02654	02640
762	02765	02751	02738	02724	02712	02698	02685	02672	02657	02644
763	02768	02755	02741	02728	02715	02702	02688	02675	02660	02648
764	02772	02758	02744	02731	02718	02705	02692	02678	02664	02651
765	02776	02762	02748	02734	02722	02708	02696	02682	02667	02654
766	02779	02765	02752	02738	02726	02712	02700	02686	02670	02657
767	02783	02769	02756	02742	02730	02716	02703	02690	02674	02660
768	02786	02772	02760	02745	02733	02720	02706	02693	02677	02664
769	02789	02776	02764	02748	02737	02720	02710	02696	02680	02667
770	02793	02793	02780	02752	02740	02726	02714	02700	02685	02670

Obiger Versuch zum Beispiel ergab 36,2 *cc* Stickstoff bei 15° und 750 *mm* Druck; aus der Tabelle entnimmt man den Factor 0,02721; derselbe, multiplicirt mit 36,2, ergibt 0,985, und dieses Product, multiplicirt mit dem Aequivalentgewicht von NaOH = 40,06, gibt 39,5 *mg*.

Sollte das Aequivalentgewicht einer zu bestimmenden Base nicht bekannt sein, so braucht man nur eine genau abgewogene Menge derselben unter Zuhülfenahme eines entsprechenden Indicators mit unserer Jodsäurelösung genau zu neutralisiren, die neutralisirte Lösung nach obigem Verfahren mit Hydrazinsulfat zu behandeln und den frei gewordenen Stickstoff aufzufangen und zu messen. Berechnet man nun das Gewicht dieser Base, welches dem Volumen von 33,68 *cc*[1]) (reducirt auf 0° und 760 *mm* Druck) entspricht, so stellt dasselbe das Aequivalent derselben dar.

Zur Prüfung dieser Methode habe ich mehrere Bestimmungen mit Lösungen verschiedener Basen, deren Gehalt nach bekannten Methoden ermittelt wurde, vorgenommen und in folgender Tabelle zusammengestellt. Wie daraus zu ersehen ist, sind die Resultate sehr gute.

Natur der Base	Angewandte Menge *mg*	Entwickeltes Volumen Stickstoff	Temperatur ° C.	Barometerstand *mm*	Volumen Stickstoff auf 0° und 760 *mm* red.	Berechnete Menge Base *mg*	Factor der Base	Differenz *mg*
NaOH	21,2	20,4	24	752	18,01	21,4	1,1898	0,2
„ „	42,4	40,2	24	752	35,49	42,2	1,1898	0,2
„ „	4,2	4,0	23	748	3,53	4,2	1,1898	0,2
CaO	6,05	8,3	25	748	7,20	6,00	0,8316	0,05
„ „	12,11	17,0	25	748	14,78	12,20	0,8316	0,09
„ „	30,27	41,8	24	748	36,50	30,30	0,8316	0,03
$Ba(OH)_2$	22,50	10	24	752	8,88	22,60	2,5456	0,1
NH_3[2])	13,7	30,6	24	752	26,90	13,61	0,5061	0,09
KOH	37,30	25,4	24	752	22,33	37,24	1,6679	0,06
NH_3	22,92	99,6	18	757	45,27	22,91	0,5061	0,01
NH_3	2,26	5,0	19	757	4,54	2,29	0,5061	0,03

[1]) 33,68 ist die Anzahl der Cubikcentimeter Stickstoff (bei 0° und 760 *mm* Druck), welche ein Aequivalent Jodsäure, ausgedrückt in Milligrammen = 175,85, aus Hydrazinsulfat frei macht.

[2]) Als Indicator verwendete ich das von mir dargestellte Guajakol-Diazonitranilin.

Zu beachten ist nur, dass die Menge der Base, welche nach dieser Methode zu einer Bestimmung genommen werden soll, nicht mehr als 12 *cc* von der 2 procentigen Jodsäurelösung zu neutralisiren vermag, weil sonst der Stickstoff, welcher aus Hydrazinsulfat frei gemacht wurde, das Fassungsvermögen der Bürette des Apparates übersteigen würde. Es ist demnach vortheilhaft, die 2 procentige Jodsäurelösung aus einer getheilten Bürette in die zu bestimmende Base einfliessen zu lassen. Sollten zur Neutralisation mehr als 12 *cc* von der 2 procentigen Jodsäurelösung nothwendig sein, so muss man eine kleinere Menge von der betreffenden Base zu einer Bestimmung nehmen.

Als Indicator ist in den meisten Fällen Phenolphtaleïn angewendet worden; für Ammoniaklösungen ist derselbe nicht recht brauchbar. Sehr geeignet ist hierfür aber der von mir dargestellte Indicator [1]), ein Guajakol-Diazokörper (Guajakol-Diazonitranilin), welcher in 0,2 procentiger, alkoholischer Lösung verwendet wird; 2—3 Tropfen dieser Lösung genügen, um einer alkalischen Lösung eine rothe Farbe zu ertheilen; der geringste Ueberschuss an Säure bedingt einen raschen und scharfen Umschlag in gelb. Auch für alle anderen Basen ist dieser Indicator äusserst empfindlich.

Diese gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Basen ist eine sehr einfache; sie ist auch rasch auszuführen, sehr empfindlich und hat den grossen Vortheil, dass man zu ihrer Ausführung keine titrirten Lösungen nothwendig hat.

Ueber die Bestimmung des Reductionsvermögens natürlicher Wasser.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Professor C. v. Than, Budapest.)

Von

L. W. Winkler.

Um die Verunreinigung natürlicher Wasser mit organischen Substanzen zu bestimmen, bedient man sich des Kaliumpermanganates; man stellt nämlich die reducirende Wirkung des natürlichen Wassers entweder auf sauere (Kubel's Verfahren) oder auf alkalische Chamäleonlösung (Schulze's Verfahren) fest. Welches dieser Verfahren das

---

1) Fritz Glaser: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, S. 107.

empfehlenwerthere sei, darüber ist die Meinung der Fachgenossen getheilt, ebenso auch über die Art der Ausführung der Messungen. So zum Beispiel empfehlen Tiemann-Gärtner in ihrer »Untersuchung und Beurtheilung der Wasser (1895)« die Kubel'sche Methode, während Fresenius in der »Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl.« das Schulze'sche Verfahren als zweckmässiger bezeichnet. Schmidt schreibt in seiner »Pharmaceutischen Chemie (1898)« bei dem Kubel'schen Verfahren die Subtraction einer Correction von 0,6 und bei dem Schulze'schen Verfahren von 0,7 *cc* $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung vor, während die beiden oben erwähnten Werke keine Correction in Anwendung bringen. Bujard und Baier empfehlen in ihrem »Hülfsbuch für Nahrungsmittelchemiker (1894)«, einen Parallelversuch mit destillirtem Wasser auszuführen und so weiter.

Unter Vorausschickung dieses Sachverhaltes gehe ich nun auf meine eigenen diesbezüglichen Versuche über.

In erster Reihe wurde von Neuem die grundlegende Frage untersucht, ob dann, wenn man ganz reines, namentlich von organischen Substanzen vollständig freies Wasser ansäuert oder alkalisch macht und mit verdünnter Chamäleonlösung kocht, ein Sauerstoffverlust stattfindet, und wenn ja, in welchem Maasse.[1])

Um von reducirenden Substanzen sicher vollständig freies destillirtes Wasser zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren: In gewöhnlichem destillirtem Wasser wurden pro Liter 0,1 *g* Kaliumpermanganat und 1 *g* Kaliumhydroxyd gelöst und nach 24 Stunden destillirt, sodann pro Liter des Destillates wieder 0,1 *g* Kaliumpermanganat, ferner 1 *cc* concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und endlich Tags darauf die Flüssigkeit abermals destillirt. Der Destillationsapparat bestand ganz aus Glas, das Kühlrohr war nämlich in den Hals des Destillationskolbens eingeschliffen. Es ist noch zu bemerken, dass in beiden Fällen das erste Destillat verworfen, und die Flüssigkeit immer nur höchstens zu $^{2}/_{3}$ abdestillirt wurde.

Um zu entscheiden, ob eine stark verdünnte, angesäuerte Chamäleonlösung beim Kochen Sauerstoff verliert, wurden vom reinen destillirten Wasser 100 *cc* in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche von 300 *cc* gegossen, sodann 10 *cc* $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung und

---

[1]) Vergl. Albert L. Leeds (diese Zeitschrift **23**, 17) und Bachmayer (ibid. **23**, 353).

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CA

5 *cc* verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, darauf die Flüssigkeit, vom Aufkochen an gerechnet, 10 Minuten lang im Kochen erhalten, hierauf von der Flamme entfernt, 10 *cc* $^1/_{100}$Normal-Oxalsäurelösung hinzugegeben und endlich, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten gestanden, noch so viel $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung zugetropft, bis die Flüssigkeit eine eben bemerkbare, beständige, rosenrothe Farbe angenommen hatte. Die zur Färbung verwendete Menge von Chamäleonlösung wurde in üblicher Weise in Betracht gezogen. — Der Titer der Chamäleonlösung wurde unter Anwendung von 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure mit $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung bestimmt. Auch in diesem Falle wurde die zur Färbung benöthigte Menge Chamäleonlösung in Abzug gebracht. Die zu den Versuchen verwendete verdünnte Schwefelsäure war durch Mischen von 100 *cc* reinster, concentrirter Schwefelsäure mit 300 *cc* reinem, destillirtem Wasser dargestellt worden; die so erhaltene Flüssigkeit wurde noch in warmem Zustande tropfenweise mit so viel verdünnter Chamäleonlösung versetzt, bis sie eine bleibende, schwache rosenrothe Färbung angenommen hatte.

Als Resultat ergab sich, dass unter den angegebenen Umständen der Sauerstoffverlust, in $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung ausgedrückt, der folgende ist:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}09, & 0{,}12, & 0{,}13 \\ 0{,}13, & 0{,}14, & 0{,}14 \end{matrix}\right\} \text{ im Mittel } 0{,}125\ cc.$$

Die weiteren Versuche beziehen sich auf alkalisch gemachte Chamäleonlösung. Da es sich aus Versuchen ergab, dass auch das reinste käufliche Natriumhydroxyd (auch das aus Natrium bereitete nicht ausgenommen) reducirend wirkt, so wurde, um diesen Fehler zu eliminiren, zu den Versuchen eine Chamäleonlösung verwendet, welche bereits die nöthige Menge Natriumhydroxyd enthielt, so dass die reducirenden Substanzen schon von vorn herein unschädlich gemacht worden waren. Zur Darstellung einer solchen Chamäleonlösung wurden 20 *g* mit Weingeist gereinigten Natriumhydroxyds in 200 *cc* destillirtem Wasser gelöst, sodann die Lauge, um die darin enthaltenen Weingeistspuren möglichst zu entfernen, in einem Kolben einige Zeit hindurch heftig gekocht. In der etwas abgekühlten, jedoch noch ziemlich warmen Lauge wurden nun 0.32 *g* Kaliumpermanganat gelöst, endlich wurde nach vollständigem Abkühlen auf 1000 *cc* verdünnt. Der genaue Titer der so dargestellten,

annähernd $^1/_{100}$normalen alkalischen Chamäleonlösung wurde nach mehrtägigem Stehen mit $^1/_{100}$Normal-Oxalsäurelösung bestimmt; zum Ansäuren wurden 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure verwendet. Die Versuche wurden auch in diesem Falle so ausgeführt, dass die 100 *cc* destillirten Wassers, nach dem Versetzen mit 10 *cc* alkalischer Chamäleonlösung, vom Aufkochen an 10 Minuten hindurch siedend erhalten wurden. Zur Flüssigkeit wurden darauf, noch in ganz heissem Zustande, 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure und hierauf sogleich 10 *cc* $^1/_{100}$Normal-Oxalsäurelösung hinzugefügt, endlich noch die nöthige Menge alkalischer Chamäleonlösung hinzugeträufelt. Es wurden dieselben Correcturen wie früher angebracht.

Der Sauerstoffverlust, in $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung ausgedrückt, ist der folgende:

0,20, 0,18, 0,12 | im Mittel 0,175 *cc*.
0,17, 0,18, 0,20 |

Es ergab sich also, dass sowohl beim Kochen einer saueren als auch einer alkalischen Chamäleonlösung Sauerstoffverlust stattfindet, weshalb denn auch dies bei genauer Bestimmung des Reductionsvermögens in Betracht zu ziehen ist. Indess ist der Fehler viel geringer, wenn wir den Sauerstoffverlust ausser Acht lassen, als wenn wir die in Schmidt's pharmaceutischer Chemie angegebenen Correctionswerthe (— 0,6 und — 0,7 *cc* $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung) anbringen, weil man sonst beim Untersuchen von reinem natürlichem Wasser das Reductionsvermögen negativ findet. So verbrauchten zum Beispiel 100 *cc* reines Quellwasser, mit Einrechnung des durch das Kochen verursachten Sauerstoffverlustes, bei der Oxydation in sauerer Lösung nur 0,42 und in alkalischer 0,58 *cc* $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung. Mit destillirtem Wasser, wenn es nicht eigens zu diesem Zwecke gereinigt ist, einen Parallelversuch auszuführen, ist auch nicht rathsam, da das destillirte Wasser der chemischen Laboratorien, und noch mehr das der Apotheken, oft eine bedeutende Menge Chamäleonlösung verbraucht. Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Proben destillirten Wassers stammten theils aus chemischen Laboratorien (1—3), theils aus Apotheken (4—6); 100 *cc* dieser Wasser verbrauchten, den durch Kochen verursachten Sauerstoffverlust inbegriffen, an $^1/_{100}$Normal-Chamäleonlösung:

	Oxydation in sauerer Lösung	Oxydation in alkalischer Lösung
1.	0,16 *cc*	0,27 *cc*
2.	0,32 „	0,20 „
3.	0,20 „	0,25 „
4.	1,47 „	2,15 „
5.	1,00 „	1,47 „
6.	1,03 „	1,48 „

Zur Beantwortung der Frage, ob das Oxydiren mit sauerer oder mit alkalischer Chamäleonlösung vortheilhafter ist, diene Folgendes: Auf Grund meiner Erfahrungen befürworte ich entschieden die Oxydation in alkalischer Lösung und zwar nicht nur, weil in alkalischer Lösung die Oxydation der organischen Substanzen zumeist eine vollständigere ist, und auch die Gegenwart grösserer Mengen von Chloriden keinen störenden Einfluss ausübt, sondern besonders darum, weil die alkalische Flüssigkeit unvergleichlich ruhiger im Kochen erhalten werden kann, als die sauere. Dieser scheinbar geringfügige Umstand ist in der Praxis dennoch von Bedeutung, da, wenn das zu untersuchende Wasser rein ist, dasselbe, wenn angesäuert, nach dem Austreiben der gelösten Gase, kaum mehr im Kochen erhalten werden kann: es findet nämlich abwechselnd ein Siedeverzug und ein explosionsartiges Aufkochen statt, wobei leicht ein Verlust entsteht.

Die weiteren Versuche beziehen sich auf die Conservirung der $^1/_{100}$ Oxalsäurelösung, und zwar wurde untersucht, wie sich die Lösung besser hält, ob ohne Zusatz oder wenn dieselbe neutralisirt, mit Mineralsäure angesäuert, oder alkalisch gemacht wird. Zu diesem Zwecke wurde die zur Darstellung der $^1/_{100}$ Normallösung nöthige Menge Oxalsäure, theils in destillirtem Wasser, theils in $^1/_{100}$ Natriumhydrocarbonatlösung, respective in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure und $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge gelöst, in halb gefüllten Flaschen bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit hindurch im Dunkeln aufbewahrt und ihr Titer von Zeit zu Zeit mit auf frisch bereitete $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung eingestellter Chamäleonlösung möglichst genau controlirt. Das Resultat (Mittelwerthe aus drei Versuchen), den ursprünglichen Titer der Lösungen mit 100 angenommen, ist das folgende:

	$^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure	$^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure neutralisirt	$^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure angesäuert	$^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure alkalisch gemacht
Anfänglich	100,00	100,00	100,00	100,00
nach 35 Tagen . . .	99,47	96,21	99,94	99,49
„ 61 „ . . .	99,24	93,92	99,89	98,87
„ 90 „ . . .	98,75	92,52	99,74	98,18
„ 183 „ . . .	98,34	87,87	99,69	96,07

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass sich die neutralisirte Lösung am stärksten verändert, und dass sich die mit Schwefelsäure angesäuerte $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung am besten hält. Die Schwefelsäure scheint in Folge ihrer baktericiden Wirkung zu conserviren. es spricht hierfür der Umstand, dass nur die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung krystallklar blieb, während sich sowohl in der nur mit destillirtem Wasser hergestellten als in der neutralisirten Lösung Bakterienfäden gebildet hatten. Das Natriumhydroxyd als Conservirungsmittel bewährte sich schon darum nicht, weil sich die Lösung bereits nach einiger Zeit trübte; es mochte sich nämlich Calciumoxalat, gebildet aus dem das Natriumhydroxyd verunreinigendem Kalk, ausgeschieden haben; um auch die im Niederschlag enthaltene Oxalsäure zu messen, wurde die Flüssigkeit vor der Entnahme der zum Titriren bestimmten Proben aufgeschüttelt.

Auf Grund dieser Studien empfehle ich, die Bestimmung des Reductionsvermögens der natürlichen Wasser in der weiter unten beschriebenen Weise vorzunehmen. Die nöthigen Lösungen sind folgende:

1. Verdünnte Schwefelsäure. Mit 300 *cc* in einem Kolben befindlichen, destillirten Wassers werden 100 *cc* reinster, käuflicher Schwefelsäure gemengt, und zu der etwas abgekühlten, jedoch noch ziemlich warmen Flüssigkeit wird tropfenweise so viel verdünnte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine eben wahrnehmbare, verbleibende rosenrothe Färbung angenommen hat.

2. Oxalsäurelösung. Käufliche Oxalsäure wird erst aus salzsäurehaltigem, sodann aus reinem destillirtem Wasser umkrystallisirt; die Krystalle in einem mit Platinconus verschlossenen Trichter gesammelt, die Mutterlauge abgesaugt, sodann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft solange getrocknet, bis sie nicht mehr im Geringsten an

einander haften. Von der so erhaltenen, reinen Oxalsäure werden 0,6303 *g* unter Hinzufügung von 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (siehe oben) in reinem destillirtem Wasser auf 1000 *cc* gelöst. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Vom Standpunkt der Praxis kann die so dargestellte $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung ein Jahr lang (Veränderung circa — 0,5 $^0/_0$) als richtig betrachtet werden.

3. Alkalische Chamäleonlösung. Von mit Weingeist gereinigtem Natriumhydroxyd (Natrium hydricum pur. alcoh. dep. in bac.) werden 50 *g* in 500 *cc* destillirten Wassers gelöst, und die Lauge in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche $^1/_4$ Stunde lang lebhaft gekocht; ist die Flüssigkeit nur mehr lauwarm, so werden darin 0,80 *g* Kaliumpermanganat gelöst (heiss gelöst würde sich Sauerstoff entwickeln), und endlich nach vollständigem Abkühlen auf 500 *cc* verdünnt. Die Lösung wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; durch Verdünnen von 100 *cc* derselben auf 500 *cc* erhalten wir die zu den Messungen zu benutzende Lösung. Der Titer dieser Chamäleonlösung wird in einem ganz kleinen Kochkolben mit 10 *cc* der $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung bestimmt; zum Ansäuern nehmen wir 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure. Verwenden wir bei der Bestimmung des Titers so viel Chamäleonlösung, dass die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenroth gefärbt ist, so ist als Correctur 0,05 *cc* in Abzug zu bringen. Die Färbung der Flüssigkeit ist in der Weise zu beobachten, dass wir das Kochfläschchen über eine Milchglasplatte halten. Zum Messen der Chamäleonlösung verwenden wir eine Gay-Lussac'sche oder eine mit Vaselin gedichtete Hahnbürette.

Die Bestimmung des Reductionsvermögens des natürlichen Wassers wird so vorgenommen, dass von demselben 100 *cc* in einen Erlenmeyer'schen Kochkolben von 300 *cc* geschüttet und mit 10 *cc* $^1/_{100}$ normaler alkalischer Chamäleonlösung versetzt werden; der Kolben wird nun auf einer Asbestplatte bis zum Aufkochen der Flüssigkeit mit grosser Flamme erhitzt, sodann die Flamme so regulirt, dass die Flüssigkeit in ruhigem, gleichmässigem Kochen verbleibt. Nachdem die Flüssigkeit, vom Aufkochen an gerechnet, 10 Minuten hindurch im Kochen erhalten wurde, wird die Kochflasche von der Flamme entfernt, unmittelbar darauf werden, unter Schwenken, erst 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure und dann sogleich 10 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung hinzugefügt. Nach Verlauf einiger Minuten, nachdem die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, wird nun von der in der Bürette enthaltenen

alkalischen Chamäleonlösung tropfenweise noch so viel hinzugeträufelt, bis die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenroth geworden ist; zur merkbaren Färbung von 100 *cc* Flüssigkeit genügt 0,1 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung, es werden also als Correctur im Ganzen 0,3 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung in Abzug gebracht (würde die Bestimmung in sauerer Lösung vorgenommen werden, so wäre der Correctionswerth — 0,2 *cc*). Sollte das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure oder Ferrosalze enthalten, so ist die zu deren Oxydation erforderliche Menge Chamäleonlösung auch in Abzug zu bringen, um so aus dem Gesammtreductionsvermögen das durch organische Stoffe verursachte Reductionsvermögen zu erhalten. Reducirt das zu untersuchende Wasser mehr als 5 *cc* $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung, so ist dasselbe zum Endversuche mit ganz reinem oder mit destillirtem Wasser von bekanntem Reductionsvermögen vorerst entsprechend zu verdünnen.

Es ist üblich, die Verunreinigung der natürlichen Wasser mit organischen Substanzen durch die zu ihrer Oxydation erforderliche Menge von Kaliumpermanganat oder Sauerstoff, und zwar auf 1000 oder 100,000 Theile Wasser bezogen, auszudrücken. Da sowohl die Härte als auch die Alkalinität (zur Neutralisation von 100 *cc* Wasser benöthigte Menge $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure in Cubikcentimetern) in Graden ausgedrückt wird, so würde ich, schon um das Rechnen zu vermeiden, es als zweckmässig erachten, auch das Reductionsvermögen in Graden auszudrücken, das heisst, das Reductionsvermögen des natürlichen Wassers mit so viel Graden anzunehmen, als Cubikcentimeter $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung von 100 *cc* desselben reducirt werden.

Bei meinen jetzigen Versuchen hatte Herr Drd. W. Krausz die Güte, mir behülflich zu sein, wofür ich ihm verbindlichst danke.

Budapest, im März 1902.

Beitrag zur Prüfung weingeistiger Flüssigkeiten auf Methylalkohol.

Von

Dr. N. Schoorl.

Unter obigem Titel haben J. Habermann und A. Oesterreicher in dieser Zeitschrift[1]) eine Abhandlung veröffentlicht, welche nach meiner Meinung einer Berichtigung bedarf. Es ist nämlich nicht

[1]) Diese Zeitschrift **40**, 721.

richtig, dass Kaliumpermanganat durch reinen Methylalkohol kräftiger und schneller reducirt wird als durch Aethylalkohol, so dass die Farbenänderungen beim Methylalkohol schneller auftreten wie beim Aethylalkohol. Im Gegentheil, es ist schon vor längerer Zeit von Lobry de Bruyn[1]) gezeigt worden, dass der Aethylalkohol sich verschiedenen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chromsäure, Halogenen und so weiter) gegenüber oxydationsfähiger verhält wie der Methylalkohol. Man kann sich dann auch leicht davon überzeugen, dass die Farbenänderungen beim Vergleich von chemisch reinem Methylalkohol mit Aethylalkohol gerade umgekehrt ausfallen, als wie durch Habermann und Oesterreicher angegeben worden ist. Besonders deutlich tritt dieser Unterschied hervor, wenn man beide Alkohole mit Wasser verdünnt, bis die Lösung 10 % von ihnen enthält, und dann mit Kalilauge und Permanganat behandelt, wie die oben genannten Autoren angeben.

Ganz etwas anderes ist es, dass mittelst Kaliumpermanganates eine Verunreinigung des Aethylalkohols mit Holzgeist und demnach auch eine mit durch Holzgeist denaturirtem Alkohol erkannt werden kann. Der Holzgeist enthält ausser dem Methylalkohol bekanntlich auch noch Aceton, Methylacetat, Allylalkohol und kleine Quantitäten anderer leicht oxydirbarer Körper, und diese sind es, welche die Farbenänderungen des Kaliumpermanganats verursachen, wie auch schon von Cazeneuve und Cotton[2]) angegeben worden ist.

Dass dieses aber nicht von Habermann und Oesterreicher gemeint ist, geht daraus hervor, dass sie nicht allein am Schluss ihres Artikels »die kräftig reducirend wirkenden Eigenschaften des chemisch reinen Methylalkohols gegenüber dem Aethylalkohol« betonen, sondern auch in ihre Tabelle die Alkohole mit den Formeln C_2H_6O und CH_4O schreiben. Sie haben wahrscheinlich nicht mit chemisch reinem Methylalkohol, sondern mit einem Handelsproduct, das mit Spuren Aceton verunreinigt war, gearbeitet; denn ich habe mich davon überzeugt, dass »Methylalkohol« des Handels, welcher circa $^3/_4$ % Aceton enthält, Kaliumpermanganat schneller entfärbt als Aethylalkohol. Ich überzeugte mich auch davon, dass mein Aethylalkohol eben so rein war als der von Habermann und Oesterreicher benutzte, dadurch, dass derselbe

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 268 (1893).

2) Diese Zeitschrift **20**, 584.

die Farbenänderungen in derselben Zeit gab, wie diese Autoren in ihrer Tabelle angeben.

An und für sich ist die Modification der Cazeneuve-Cotton'schen Reaction eine verschärfte Probe auf die Anwesenheit stärker reducirender Substanzen im Aethylalkohol, die hauptsächlich dadurch bedingt wird, dass in der alkalischen Flüssigkeit die grüne Farbe des Manganates in den Vordergrund tritt.

Für die Erkennung von Brennspiritus (wenigstens von dem in Holland mit Holzgeist denaturirten Alkohol) in dem chemisch reinen Aethylalkohol ist die Probe natürlich viel schärfer. Nur 1 % Brennspiritus, welcher übrigèns auch schon durch den Geruch bequem zu constatiren ist, lässt sich durch die schnellere Farbenänderung mit Kalilauge und Permanganat leicht erkennen. Die von Habermann und Oesterreicher gegebene Grenze von 10 % bezieht sich vielleicht auf eine Mischung mit dem oben erwähnten »Methylalkohol« des Handels, die noch wenig Aceton enthält.

Was nun den praktischen Werth der Probe anbelangt, so meine ich, dass dieser nicht gross sein kann, erstens weil auch das Fuselöl eine kräftigere Reduction und demnach schnellere Farbenänderung zeigt, und zweitens, weil eine Beimischung von Holzgeist zum reinen Spiritus wohl nicht vorkommen wird, da sie zu leicht durch den Geruch und den Geschmack entdeckt wird. Die heutige Technik ist aber wohl im Stande, die meisten Bestandtheile des Holzgeistes wieder aus dem denaturirten Alkohol zu entfernen (auch das Aceton); nur nicht den Methylalkohol (CH_4O). Die Erkennung kleiner Quantitäten Methylalkohol in Aethylalkohol hat gerade darum einen so grossen Werth, aber bis jetzt sind nur zwei nicht sehr einfache, aber zuverlässige Methoden dafür bekannt, die eine von Riche-Bardy[1]) und die andere von Trillat-Wolf.[2])

Amsterdam, Pharm. Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Comptes rendus **80**, 1076 und **72**, 768; diese Zeitschrift **15**, 342.

[2]) Chemiker-Zeitung Jahrg. 1898, S. 637; vergl. auch diese Zeitschrift **38**, 85; **40**, 668.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes hat Arthur Michael[1]) einen Apparat angegeben, hinsichtlich dessen ich auf das Original verweisen muss.

Der Verfasser[2]) hat weiterhin Mittheilungen über die Bestimmung des Schmelzpunktes hoch schmelzender und leicht zersetzlicher organischer Substanzen gemacht.

Er weist darauf hin, dass man bei solchen Körpern, welche bei allmählichem Erhitzen sich zersetzen ehe sie schmelzen, in vielen Fällen doch zu einer Schmelzpunktsbestimmung gelangen kann, wenn man das Schmelzpunktsröhrchen beiderseits zuschmilzt und wenn man es erst dann in die Badflüssigkeit eintaucht, wenn diese bereits nahezu auf den Schmelzpunkt erhitzt ist.

Michael erreicht letzteres in der Art, dass er durch den Stopfen des röhrenförmigen Erhitzungsbades neben dem Thermometer und Rührer durch eine dritte Bohrung einen leicht auf und abschiebbaren Glasstab einführt, an dessen unterem Ende das Schmelzpunktsröhrchen mit einem Platindraht befestigt ist[3]). Man senkt mit diesem Schieber das Schmelzpunktsrohr erst kurz vor Erreichung der richtigen Temperatur in das Bad.

Für Temperaturen bis 400° eignet sich als Badflüssigkeit Paraffin, von dem man zweckmässig das leichtflüchtigste Drittel abdestillirt. Bei öfterem Erhitzen sinkt der Siedepunkt des Paraffins auf etwa 380°.

Für Temperaturen über 400° muss man ein in ein Metallbad eingesenktes Luftbad benutzen.

Als Thermometer sind die von Niehls[4]), beziehungsweise Mahlke[4]) angegebenen zu benutzen.

---

[1]) Journ f. prakt. Chemie [N. F.] **47**, 199.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 1629.

[3]) Um letzterem Halt zu verleihen, ist an dem Glasstab ein Glaströpfchen seitlich aufgeschmolzen.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 178.

Ueberhitzung beim Destilliren kleiner Flüssigkeitsmengen unter vermindertem Druck will A. Angeli[1]) dadurch beseitigen, dass er das Destillirkölbchen mit Glaswolle füllt, wodurch die Flüssigkeit vertheilt wird. An Stelle der freien Flamme verwendet Angeli ein Wasser- oder Oelbad.

Ein Vergleichsspectroskop für Laboratoriumszwecke, welches von C. Pulfrich construirt und in dem optischen Institut von Carl Zeiss in Jena hergestellt wurde, beschreibt Fr. Schmidt[2]).

Fig. 16.

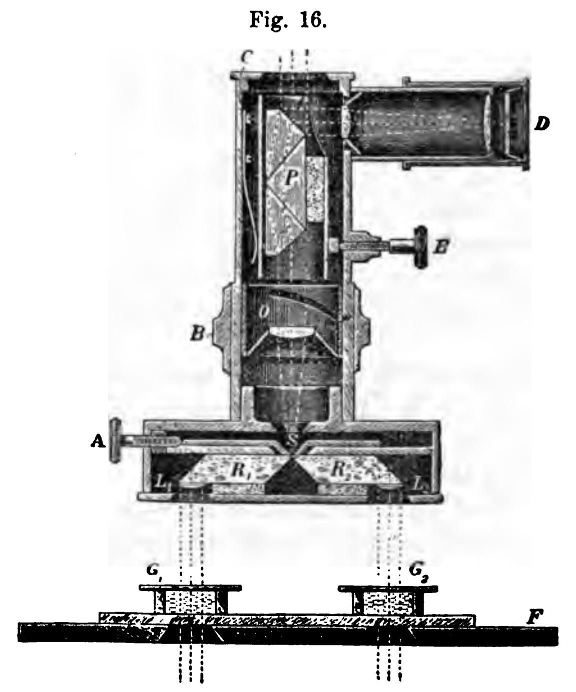


Fig. 16 veranschaulicht das Instrument. Dasselbe ist im wesentlichen ein Mikrospectralocular nach Abbé mit einer Wellenlängenscala und einem Vergleichsprisma. Die aus den zwei Vergleichsgefässen G_1 und G_2 kommenden Strahlenbündel treffen je eine an einem Prisma R_1 und R_2 an der unteren Fläche angekittete Linse L_1 und L_2 und werden nach Passiren derselben nach dem Spalt hin gebrochen, passiren wieder eine Linse O, dann eine weitere Prismencombination P ehe sie in's Auge gelangen.

Die Vergleichsgefässe sind Glasröhren, die einzeln oder zu zweien auf Objectträgern aufgekittet sind und sich gut bewähren sollen.

Ein Gefäss zur Aufnahme der zu untersuchenden gefärbten Flüssigkeit beschreibt der gleiche Verfasser im Anschluss an den eben

---

1) Chemiker-Zeitung **17**, R. 316.

2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 134.

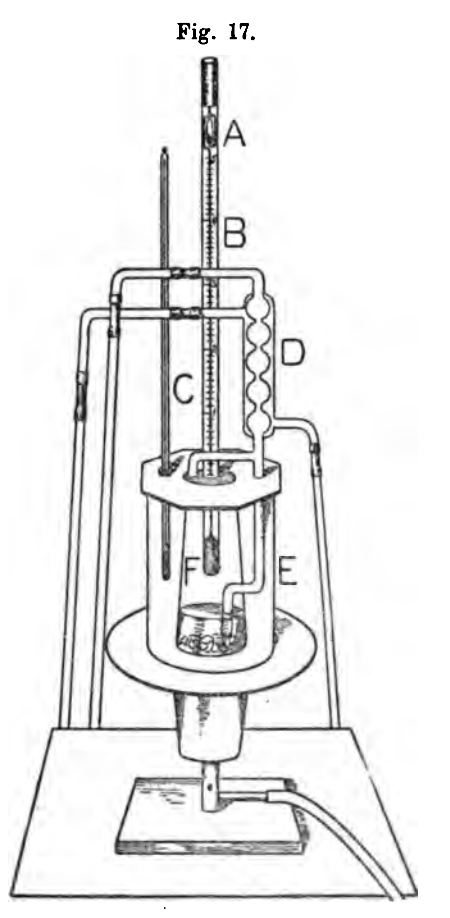
besprochenen Apparat. Es gestattet die Dicke der zu beobachtenden Schicht zu variiren und genau einzustellen.

Dasselbe besteht aus einem oben erweiterten, in eine Metallfassung eingesetzten, oben offenen, unten mit einer Glasplatte verschlossenen Cylinder. In diesen, der die Flüssigkeit aufnimmt, wird von oben ein zweiter, unten mit einer Glasplatte verschlossener Cylinder eingesenkt. Dieser Cylinder ist seinerseits an einer Fassung befestigt, welche sich auf der Fassung des Flüssigkeitsgefässes auf und niederschrauben lässt. Eine Umdrehung verändert die Schichtendicke genau um 1 *mm*.

Die Zahl der ganzen Umdrehungen und der Bruchtheile derselben lässt sich ablesen.

Auf ein von dem gleichen Verfasser [1]) beschriebenes, gleichfalls aus der Zeiss'schen Werkstätte stammendes Mikroskopstativ von M. Berger kann ich nur hinweisen.

Fig. 17.



Ein verbessertes Ebullioskop beschreibt H. W. Wiley [2]). Dasselbe ist in Fig. 17 abgebildet und besteht aus dem Siedegefäss F und dem Glascylinder E. Beide ruhen auf einer durchlochten Asbestplatte, und zwar so, dass das Siedegefäss über der Oeffnung steht und direct mittelst eines Bunsenbrenners erhitzt werden kann. Die weitere Einrichtung, Verbindung des Kühlers mit dem Siedegefäss und Anbringung zweier Thermometer, ist ohne Weiteres aus der Figur ersichtlich.

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 130.
2) The Journal of the American chemical Society **18**, 1063.

Das innere Thermometer ist von gleicher Construction wie dasjenige zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bei der Moleculargewichtsbestimmung und in $^{1}/_{100}$ Grade eingetheilt. Bei dem Siedepunkt des Wassers steht das Quecksilber ungefähr bei dem Punkt 5; dieser Punkt muss jedoch bei jeder Alkoholbestimmung eigens bestimmt werden. Aus der Differenz zwischen diesem Punkt und dem Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeit ergeben sich die Gewichtsprocente Alkohol, die durch Division mit 0,8 in Volumprocente übergeführt werden.

Durch die hier beschriebene Verwendung zweier Thermometer werden Fehler, die auf Druckschwankungen beruhen, ganz eliminirt. Ein weiterer Vortheil des Apparates liegt in der Verbindung des Kühlers mit dem unteren Theil des Siedegefässes. Die condensirten Dämpfe kommen mit dem Thermometergefäss nicht in Berührung und treten direct in die Flüssigkeit, so dass deren Alkoholgehalt so constant als möglich gehalten wird. Der Cylinder E schützt das Siedegefäss vor äusseren Temperatureinflüssen; zweckmässig wird die Erhitzung so vorgenommen, dass die Temperatur des das Siedegefäss umgebenden Raumes innerhalb 10 Minuten auf 90° steigt. Die Ablesungen am inneren Thermometer werden innerhalb 2 Minuten etwa 4 mal gemacht, und zwar erst dann, wenn die Flüssigkeit während einiger Minuten im Sieden erhalten wurde.

Das Ebullioskop kann direct für alkoholische Flüssigkeiten, Wein und Bier etc. verwendet werden, wenn dieselben nicht mehr als 5 % Alkohol enthalten; Flüssigkeiten mit höherem Alkoholgehalt müssen vorher verdünnt werden.

Zur Bestimmung des Flamm- und Zündpunktes von Schmierölen empfiehlt R. Kissling[1]), neben dem Pensky-Martens-Apparat für besondere Fälle, eine einfache und bequeme Vorrichtung für gewöhnliche Fälle, die in Fig. 18 abgebildet ist. Auf den Ansätzen des 250 *mm* hohen Dreifusses steht ein Glascylinder, der aus hitzebeständigem Glase gefertigt ist. Der in dem Dreifuss hängende Kessel ist aus Kupfer, und darin steht, in Sand gebettet, der 45 *mm* hohe, oben 40 *mm* weite Porzellantiegel. Das Oel soll in letzterem bis 10 *mm* unter dem oberen Rand stehen, die Oberflächen des Oeles und des Sandes sollen in einer Ebene liegen. Das in der Figur ersichtliche Zündrohr wird, sobald die Temperatur 20—30° unter dem Flammpunkt liegt, in regelmässigen

1) Chemiker-Zeitung **23**, 800.

Zwischenräumen eingesenkt. Die Heizflamme ist so zu reguliren, dass die Temperatur in 30 Secunden um 2 ° steigt. Die kleine seitlich abgebildete Vorrichtung dient zum Auslöschen.

Fig. 18.

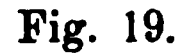


Rührvorrichtungen und Rührer. Ein Rührwerk für Laboratorien hat Prager[1]) angegeben. Durch ein Handrad mit Vorgelege wird eine horizontale Axe gedreht, auf welcher 8 konische Räder sitzen. Diese greifen in 8 entsprechende konische Zahnräder, deren kurze Verticalaxen durch eine horizontale Stange hindurch gehen und am unteren Ende je eine horizontale Klemme zum Einspannen eines Glasstabes tragen.

Eine Rühr- und Schüttelvorrichtung mit elektrischem Antrieb haben auch M. Kähler und Martini[2]) beschrieben. Ich kann auf diese Apparate hier nur aufmerksam machen.

---

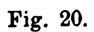
1) Chemiker-Zeitung **21**, 379.
2) Chemiker-Zeitung **21**, 244.


Fig. 19.



Einen modificirten Centrifugalrührer beschreibt Otto N. Witt[1]). Der von dem Verfasser früher construirte Apparat[2]) hat in manchen Fällen, beim Verrühren von Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, und auch bei festen Körpern mit geringem specifischem Gewichte zur vollkommenen Mischung nicht ausgereicht, weshalb Witt eine neue Vorrichtung construirte, die auf gleichem Princip wie die alte beruht. Auch hier ist dasselbe bauchige, mit Löchern versehene Gefäss verwendet, jedoch umgekehrt angebracht. Fig. 19 zeigt den Rührer. In die unten zugeschmolzene Spitze ist ein Glasrohr eingesetzt, welches da, wo es aus dem Gefäss heraustritt, mit dem Glasstab, der Rühreraxe, verschmolzen ist. Die Flüssigkeit, die durch die obere ringförmige Oeffnung einstürzt, wird durch die seitlichen Oeffnungen radial ausgeschleudert. Bedingung für ein gutes Arbeiten ist eine Tourenzahl von etwa 500 in der Minute.

Gustav Müller[3]) empfiehlt unter dem Namen Energierührer eine in Fig. 20 dargestellte Rührerform. In die hohlen Theile des quirlförmigen Rührerkopfes strömt die Flüssigkeit unten ein und tritt oben wieder aus, wie die Figur andeutet.

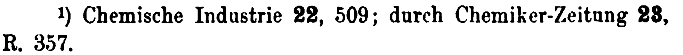

Fig. 20.



Diese Rührer, sowie Flügelrührer nach Gattermann, oder Witt'sche Glockenrührer und Meyerhoffer'sche Spiralrührer verbindet der Verfasser mit in die Rühraxe eingesetztem Thermometer, ebenso empfiehlt er unter dem Namen Thermometermischer ein unten zu einer Horizontalscheibe verbreitertes Glasrohr mit eingesetztem Thermometer.

Einen Aufsatz mit Heberverschluss für Reductionskölbchen hat A. Contat[4]) angegeben.

Heinrich Göckel[5]) hat die ursprüngliche Construction etwas abgeänderl. Diese Form ist in Fig. 21



1) Chemische Industrie **22**, 509; durch Chemiker-Zeitung **23**, R. 357.

2) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 189.

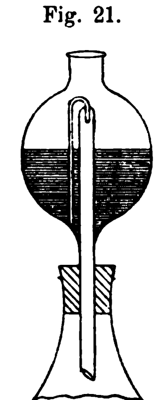
3) Circular von Gustav Müller in Ilmenau.

4) Chemiker-Zeitung **22**, 298.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 620.

dargestellt und ohne weiteres verständlich. Das obere Gefässchen ist mit einer Natriumbicarbonatlösung gefüllt.

Fig. 21.



Der, zum Beispiel beim Auflösen von Zink, entwickelte Wasserstoff streicht durch dieselbe. Tritt nach Aufhören der Gasentwicklung beim Abkühlen des Reductionskölbchens in letzterem Druckverminderung ein, so werden einige Tropfen der Natriumbicarbonatlösung eingesaugt. Hierdurch entwickelt sich Kohlensäure, die einen Druckausgleich bewirkt.

Soll eine Verunreinigung der eigentlichen Reductionsflüssigkeit durch das Natriumbicarbonat vermieden werden, so schaltet man noch ein Zwischengefässchen mit Schwefelsäure ein, in welches das Natriumbicarbonat eingesaugt wird, und das mit dem Gasraum des Reductionskölbchens in Verbindung steht.

Einen neuen Scheidetrichter, der auch als Ersatz der Florentiner Flasche dienen kann, empfiehlt Fr. Mallmann[1]). Wie aus Fig. 22 ersichtlich, ist in den Trichter ein gebogenes, unten und an zwei Stellen auch oben offenes Rohr mittelst Schliffes eingesetzt. Hat man in dem Trichter zwei über einander stehende Flüssigkeiten, so kann man durch Lüften des Rohres, wie bei dem alten Tropftrichter von Hare, die untere Flüssigkeit ablaufen lassen. Destillate von Destillationen im Wasserdampfstrom fängt man direct in dem Trichter auf. In dem Maasse, wie die Destillation geleitet wird, fliesst das Wasser ab. Am Schlusse kann es von etwa vorhandenem Oele durch Lüften des Rohres vollkommen getrennt werden.

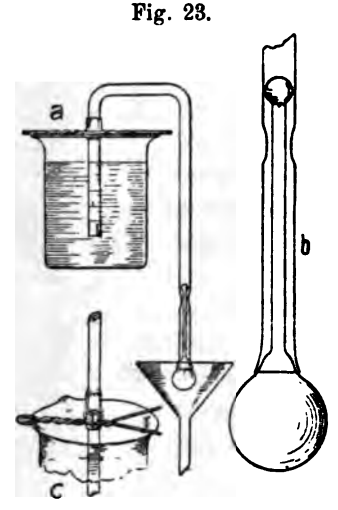
Fig. 22.

Eine Vorrichtung zum automatischen Filtriren hat A. E Knorr[2]) angegeben. Fig. 23 (auf Seite 436) gibt eine Abbildung derselben. Der kurze Theil des Hebers ist mittelst der Drahtschlinge im Gefässe c verstellbar, der lange Theil dagegen besitzt ein kleines Glasventil b, das diesen verschliesst, so lange der Trichter gefüllt ist, und sich öffnet, wenn das Flüssigkeitsniveau sinkt. Man kann mit dem

[1]) Pharm. Zeitung **43**, 73 durch Zeitschrift f. d. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **1**, 330.

[2]) Journal of the Americ. chemical Society **19**, 817.

Fig. 23.

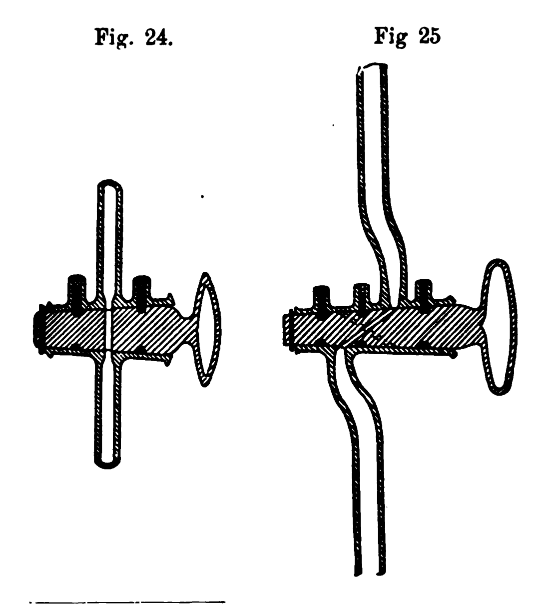


Apparat grosse Mengen Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriren, eventuell unter Benutzung der Saugpumpe.

Auf von dem Verfasser an derselben Stelle beschriebene, auf bekannten Principien beruhende Gasentwicklungsapparate kann ich nur hinweisen.

Glashähne mit Quecksilberdichtung hat Heinrich Göckel[1]) beschrieben. Dieselben sind in Fig. 24 und 25 dargestellt. Während bei gerader Bohrung des Hahnschlüssels nur 2 Dichtungen möglich sind, welche einen absolut gasdichten Abschluss in der Längsaxe des Hahnschlüssels bewirken, kann man bei schräger Bohrung des Hahns noch eine dritte Dichtung zum gasdichten Verschluss in der Richtung der Schenkelaxe anbringen.

Fig. 24. Fig 25



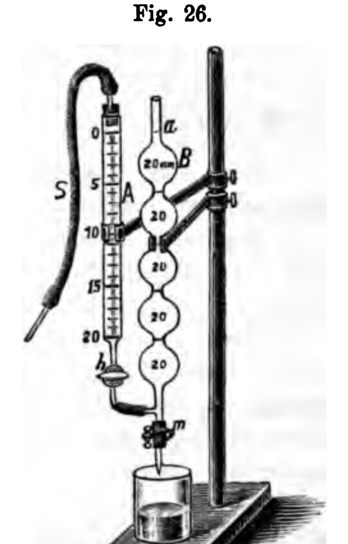
Ueber einige neue Constructionen von Messpipetten und Messbüretten berichtet O. Bleier[2]). Den Apparaten liegt das nämliche Princip zu Grunde, wie es von demselben Verfasser auch zur Messung von Gasen in Vorschlag gebracht wurde. Es sind Kugelröhren, deren einzelner Kugelinhalt durch entsprechende Marken festgelegt ist, und die entweder in einen unteren, engeren und fein graduirten Theil endigen

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 961 und 1238; vom Verfasser eingesandt.

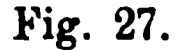
[2]) Chemiker-Zeitung **21**, 1028; **22**, 60 u. 298.

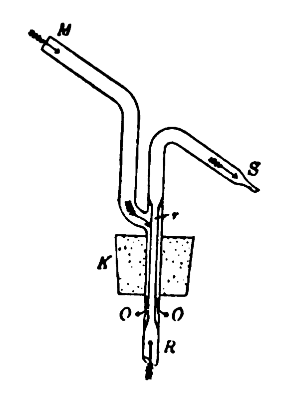
oder — wie es bei der von Bleier zuletzt beschriebenen, in Fig. 26 abgebildeten Form der Fall ist — durch einen seitlichen Ansatz mit einer kleinen, fein graduirten Bürette verbunden sind, wodurch diese Vorrichtung eine gewisse Aehnlichkeit mit der von Meineke[1]) erfundenen, sehr praktischen Ring-Noniusbürette erhält.

Fig. 26.



Einfache Zu- und Abflussröhren für Spritzflaschen, Gaswaschflaschen, Gasentbindungsflaschen etc. in einem Stück beschreibt E. Reimerdes[2]). In Fig. 27 ist eine solche für eine Spritzflasche bestimmte Vorrichtung abgebildet. Das Mundstück M ist an einer Stelle an das Rohr RS angeschmolzen, die eingeblasene Luft tritt durch die Oeffnungen OO in den Kolben und die Flüssigkeit durch R und das engere eingeschmolzene Rohr r nach S und von hier nach aussen.


Fig. 27.



Der Verschluss kann auch für Gaswaschflaschen Verwendung finden, indem man das Gas von S aus einleitet; die Röhren sind dann allerdings entsprechend anders zu biegen. Für Gasentbindungsflaschen denke man sich Rohr RS an der Biegung abgeschnitten und durch ein Trichterrohr verlängert, während M rechtwinklig gebogen ist. Die Vorrichtung soll weniger zerbrechlich sein als ältere Constructionen, und der Vortheil, einfach durchbohrte Stopfen verwenden zü können, bleibt bestehen.



[1]) Diese Zeitschrift 32, 457.
[2]) Deutsche Mechaniker-Zeitung 1899, S. 95.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine neue Reaction zur Erkennung des Acetons und der aliphatischen Amine gibt E. Rimini[1]) an.

Fügt man zu einer 10procentigen Acetonlösung Aethylendiamin und einige Tropfen Nitroprussidnatriumlösung, so tritt eine rothviolette Farbe auf. Besser als Diamine reagiren Monamine, wie Monomethyl-, Monoäthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Allylamin, oder die entsprechenden Chlorhydrate. Die Färbung erscheint alsdann fuchsinroth, nimmt allmählich an Intensität zu und geht auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in Violett über. Anilin, Phenylhydrazin, sowie die secundären aliphatischen Amine reagiren auf diese Weise nicht mit Acetonlösung, sondern rufen wie die Alkalien nur eine orangerothe Farbe hervor, die leicht verschwindet (Legal'sche Reaction). Ebenso geben Aldehyde und Ketone diese Reaction nicht, welche noch bei Lösungen eintritt, die $^1/_{1000}$ Aceton enthalten.

Der Verfasser empfiehlt die Reaction zur directen Untersuchung des Harns auf Aceton, sowie zur Unterscheidung und Erkennung der primären von den secundären und tertiären Aminen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Für die Bestimmung des Methoxyls in schwefelhaltigen Substanzen hat Felix Kaufler[2]) einen Beitrag geliefert. Schon Zeisel[3]) hatte in seiner Arbeit darauf hingewiesen, dass die von ihm zur Bestimmung des Methoxyls angegebene Methode nicht für schwefelhaltige Verbindungen anwendbar ist. Benedikt und Bamberger[4]) hatten dieses durch weitere Versuche bestätigen können. Der Verfasser konnte jedoch mit Erfolg die Zeisel'sche Methode für solche schwefelhaltige Substanzen anwenden, deren Methoxylgruppe durch Alkali verseifbar

---

[1]) Annal. di Farmacoterap. et Chim. **1**, 193; durch Chemiker-Zeitung **22**, R. 199.

[2]) Monatshefte f. Chemie **22**. 1105.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 359.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 634.

ist, also für Carbonsäure- und Sulfosäureester. Es ist nur nöthig, die Verseifung und die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in getrennten Räumen vorzunehmen. Man verseift und destillirt den gebildeten Alkohol in durch Eis gekühlte Jodwasserstoffsäure über. Der mit den Wasserdämpfen übergehende Methylalkohol wird vorher durch Passiren von geglühtem Kupfersulfat getrocknet.

Durch Erhitzen der Jodwasserstoffsäure destillirt das gebildete Jodmethyl über, welches dann nach den Zeisel'schen Angaben bestimmt werden kann.

Der angewandte Apparat besteht aus einem Fractionirkölbchen von circa 15 *cc* Inhalt, dessen rechtwinklig angesetztes Ansatzrohr in ein U-Rohr ragt, das mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr ist ein Winkler'scher Absorptionsapparat angeschlossen, der mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 specifischem Gewicht gefüllt wird. Mit diesen Vorrichtungen sind die von Zeisel angegebenen Apparate verbunden.

Der Winkler'sche Absorptionsapparat trägt einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz, der so dimensionirt ist, dass er mehr als das Doppelte der Jodwasserstoffsäure fassen kann, die in den Windungen des Apparates enthalten ist.

Die Bestimmung kann hier, wegen der Anwendung von Alkalilauge, nicht wie bei Zeisel unter Durchleiten von Kohlensäure ausgeführt werden. Man verwendet daher Luft, welche durch Waschen mit Alkalilauge von Säuren befreit und durch Passiren von concentrirter Schwefelsäure getrocknet ist.

Wenn der ganze Apparat zusammengesetzt ist, und ein gleichmässiger, getrockneter Luftstrom durch denselben geht, bringt man in das Fractionirkölbchen die abgewogene Substanz und 3—6 *cc* Kalilauge von 1,27 specifischem Gewicht.

Das U-Rohr mit den Kupfervitriol-Bimssteinstücken wird gleichzeitig durch ein Becherglas mit Wasser auf 80—90 ^{0} erwärmt und der mit Jodwasserstoffsäure gefüllte Winkler'sche Apparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt.

Der Inhalt des Fractionirkolbens wird in einem Glycerinbade langsam erhitzt, und das Erhitzen bei schwachem Sieden fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig, respective fest, geworden ist.

Man nimmt das Oelbad ab, lässt im Luftstrom erkalten, gibt wiederum etwas Kalilauge in das Kölbchen und destillirt in gleicher

Weise bis zur Trockne ab. Die Kältemischung wird nunmehr entfernt, und der Winkler-Apparat abgetrocknet. Nachdem man noch circa $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur die Operation hat vor sich gehen lassen und man so sicher ist, dass nunmehr aller Methylalkohol in die Jodwasserstoffsäure übergetrieben ist, wird zunächst die unterste Windung des Winkler-Apparates durch ein Oel- oder Glycerinbad langsam auf 140—150° erwärmt. Um ein Zurückspritzen zu vermeiden, lässt man den Luftstrom jetzt etwas rascher durchpassiren. Nachdem alles Jodmethyl überdestillirt ist, nimmt man die Flamme unter dem Glycerinbade fort und leitet noch eine Zeit lang die Luft durch.

Entfernt man vorher die für die Umsetzung des Jodmethyls dienenden Vorlagen, so kann die überhitzte Jodwasserstoffsäure plötzlich aufkochen und in das U-Rohr geschleudert werden.

Bis hierher dauert die Ausführung der Bestimmung circa 3—4 Stunden. Die jetzt folgenden Operationen zur Abscheidung und Wägung des Jodsilbers sind dieselben, wie die für die gewöhnliche Methoxylbestimmung von Zeisel angegebenen.

Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hinter einander benutzt werden, da sie in Folge des Trocknens des Alkohols durch das Kupfersulfat fast gar nicht verdünnt wird.

Die angeführten Beleganalysen zeigen zwar keine sehr gute Uebereinstimmung mit den theoretisch erforderlichen Werthen; die Methode genügt aber den Anforderungen einer Gruppenbestimmung.

Für die Bestimmung von Estern in Alkoholen empfehlen Barbet und Jandrier[1]) die Anwendung des Zuckerkalkes als Verseifungsmittel. Im Gegensatz zu der gewöhnlich angewandten Kalilauge ist dieser ohne Einfluss auf etwa vorhandene Aldehyde.

Zur Herstellung der Lösung des Zuckerkalkes verwendet man auf 1 Theil Kalk 5 Theile Zucker und verdünnt mit so viel einer wässerigen Zuckerlösung, dass die Flüssigkeit eine etwa $^1/_{10}$ Normal-Kalklösung darstellt.

Für die Ausführung der Bestimmung fügt man zu 100 *cc* des zu untersuchenden Alkohols 10 *cc* der Zuckerkalklösung, erhitzt 2 Stunden lang am Rückflusskühler und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück. Die verbrauchte Menge Kalk entspricht dem vorhandenen Ester; man berechnet sie als Essigester.

---

1) Ann. Chim. anal. appl. **1**, 367; durch Chemiker-Zeitung **20**, R. 275.

Für die quantitative Bestimmung von Alkoholen und Phenolen empfehlen A. Verley und Fr. Bölsing[1]) ein sehr beachtenswerthes Verfahren.

Die Acetylirung von Alkoholen, respective Phenolen, durch Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur liefert bekanntlich nur geringe Ausbeute an den entsprechenden Estern. Die Verfasser haben nun gefunden, dass sich die Reaction unter Zusatz von Pyridin bei den meisten Alkoholen zu einer quantitativen gestaltet. Die entstehende Essigsäure verbindet sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salz, so dass also die Möglichkeit der Verseifung der entstandenen Ester ausgeschlossen ist.

Diese Art der Acetylirung gewährt auch in den Fällen, in welchen die Reaction nicht quantitativ verläuft, eine rasche Darstellung des Esters.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch die Gegenwart des Pyridins die Reaction zwischen Alkoholen und organischen Säureanhydriden überhaupt sehr beschleunigt wird. Die Verfasser haben jedoch ihre Untersuchungen hierauf nicht ausgedehnt.

Da die Acetylirung bei den meisten Alkoholen und Phenolen in der obigen Weise sich quantitativ ausführen lässt, so gestattet dieses Verfahren eine sehr einfache Bestimmung dieser Verbindungen.

Man hat nur nöthig, die Acidität des angewandten Gemenges von Essigsäureanhydrid und Pyridin mit Normallauge zu bestimmen und nach erfolgter Acetylirung wiederum die unverbrauchte Acidität fest zu stellen. Der Minderverbrauch an Normallauge entspricht dem vorhandenen Alkohol, und zwar ist ein Molecül Alkalihydrat bei einwerthigen Alkoholen oder Phenolen äquivalent einem Molecül derselben, respective überhaupt einer Hydroxylgruppe.

Die Verfasser verwenden ein Gemenge von circa 120 *g* Essigsäureanhydrid und circa 880 *g* Pyridin. Zur Titerstellung dieser »Mischung« werden 25 *cc* derselben mit circa 25 *cc* Wasser versetzt; das Anhydrid wird sofort unter Bildung von Pyridinacetat verseift. Das nun vorhandene Gemenge von Pyridinacetat und freiem Pyridin lässt sich unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator einfach so titriren, als ob nur Essigsäure vorhanden wäre.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3354.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 1—2 *g* des Alkohols (Phenols) in einem Kölbchen von circa 200 *cc* Inhalt mit 25 *cc* der obigen »Mischung« versetzt. Man erwärmt ohne Kühler $^1/_4$ Stunde lang in dem Wasserbade [1]; eine Verflüchtigung des Essigsäureanhydrids tritt hierbei nicht ein. Nach dem Erkalten fügt man circa 25 *cc* Wasser hinzu und titrirt wiederum mit Normallauge.

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass das Abmessen der »Mischung« für die Titerstellung und die Acetylirung bei derselben Temperatur geschehen muss; sonst fallen die Resultate ungenau aus.[2]) Zweckmässig verwendet man auch statt der Normallaugenur Halbnormallauge.

Für die Bestimmung der Alkohole ist in den meisten Fällen die Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Essigsäureanhydrid erforderlich. In der nachstehenden Tabelle theile ich die von den Verfassern erhaltenen Resultate mit. Aus dieser ergeben sich auch die nöthigen Mengenverhältnisse.

Bei allen Versuchen wurden 25 *cc* Mischung in Anwendung genommen, die 60 *cc* Normallauge zur Sättigung verbrauchten:

	Angewandte Menge in *g*	Zum Zurücktitriren verbraucht Normallauge *cc*	Gefunden %
Aethylalkohol 94,5 % C_2H_5OH	1.1445	36,6	94,05
Amylalkohol $C_5H_{11}OH$	1,0027	48,4	99,80
Zimmtalkohol C_9H_9OH	2,3690	42,4	99,60
Phenylglykol $C_8H_8(OH)_2$	1,0460	44,9	99,60
Glycerin $C_3H_5(OH)_3$	0.5740	41,0	101,50

[1]) Die Temperatur des Wasserbades ist leider nicht angegeben.

[2]) Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wird es sich vielleicht empfehlen, die „Mischung“ nicht abzumessen, sondern zu wägen. P. D.

	Angewandte Menge in *g*	Zum Zurücktitriren verbraucht Normallauge *cc*	Gefunden %
Phenol C_6H_5OH	2,2516	35,9	100,60
β-Naphtol $C_{10}H_7OH$	2,2050	44,7	99,90
Guajakol C_7H_7OOH	3,1687	34,5	99,80
Saligenin $C_6H_4OH(CH_2OH)$	1,1212	42,0	99,60
Thymol $C_{10}H_{13}OH$	3,0230	39,7	100,70
Eugenol $C_{10}H_{11}OOH$	3,0515	41,4	100,00
Carvacrol $C_{10}H_{13}OH$	3,0460	39,7	99,70
Menthol $C_{10}H_{19}OH$	0,9240	54,0	101,30

Vanillin $C_8H_7O_2(OH)$ und Salicylaldehyd C_7H_5OOH lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen, da die entstandenen Acetylderivate durch den Zusatz des Wassers, respective der Normallauge, direct wieder verseift werden, so dass die gesammte Acidität wieder gefunden wird. Bei Salicylaldehyd ist der Verbrauch an Normallauge vermehrt um die für die Sättigung der Phenolgruppe nöthige Alkalimenge. Hiernach lässt sich also Salicylaldehyd direct mit Normallauge titriren.

Bei Geraniol $C_{10}H_{17}OH$, Terpineol $C_{10}H_{17}OH$, Benzylalkohol C_7H_7OH und Linaleol $C_{10}H_{17}OH$ führt diese Methode zu ungenauen und unrichtigen Resultaten. Für die Untersuchung von ätherischen Oelen wird die Methode gute Dienste leisten.

Zur Bestimmung des Phenols benutzt C. Chabrier[1]) einen Apparat, welcher aus einem einfachen Fractionskölbchen besteht, in dessen Hals sich am unteren Theile ein konisch zulaufendes Glasrohr

1) Revue Chim. analyt. appl. **6**, 138; durch Chem. Centralblatt **69**, I, 1309.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 1—2 *g* des Alkohols (Phenols) in einem Kölbchen von circa 200 *cc* Inhalt mit 25 *cc* der obigen »Mischung« versetzt. Man erwärmt ohne Kühler 1/4 Stunde lang in dem Wasserbade [1]; eine Verflüchtigung des Essigsäureanhydrids tritt hierbei nicht ein. Nach dem Erkalten fügt man circa 25 *cc* Wasser hinzu und titrirt wiederum mit Normallauge.

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass das Abmessen der »Mischung« für die Titerstellung und die Acetylirung bei derselben Temperatur geschehen muss; sonst fallen die Resultate ungenau aus.[2]) Zweckmässig verwendet man auch statt der Normallaugenur Halbnormallauge.

Für die Bestimmung der Alkohole ist in den meisten Fällen die Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Essigsäureanhydrid erforderlich. In der nachstehenden Tabelle theile ich die von den Verfassern erhaltenen Resultate mit. Aus dieser ergeben sich auch die nöthigen Mengenverhältnisse.

Bei allen Versuchen wurden 25 *cc* Mischung in Anwendung genommen, die 60 *cc* Normallauge zur Sättigung verbrauchten:

	Angewandte Menge in *g*	Zum Zurücktitriren verbraucht Normallauge *cc*	Gefunden %
Aethylalkohol 94,5 % C_2H_5OH	1.1445	36,6	94,05
Amylalkohol $C_5H_{11}OH$	1,0027	48,4	99,80
Zimmtalkohol C_9H_9OH	2,3690	42,4	99,60
Phenylglykol $C_8H_8(OH)_2$	1,0460	44,9	99,60
Glycerin $C_3H_5(OH)_3$	0,5740	41,0	101,50

1) Die Temperatur des Wasserbades ist leider nicht angegeben.

2) Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wird es sich vielleicht empfehlen, die „Mischung“ nicht abzumessen, sondern zu wägen. P. D.

	Angewandte Menge in *g*	Zum Zurücktitriren verbraucht Normallauge *cc*	Gefunden %
Phenol C_6H_5OH	2,2516	35,9	100,60
β-Naphtol $C_{10}H_7OH$	2.2050	44,7	99,90
Guajakol C_7H_7OOH	3,1687	34,5	99,80
Saligenin $C_6H_4OH(CH_2OH)$	1,1212	42,0	99,60
Thymol $C_{10}H_{13}OH$	3,0230	39,7	100.70
Eugenol $C_{10}H_{11}OOH$	3.0515	41,4	100,00
Carvacrol $C_{10}H_{13}OH$	3,0460	39,7	99,70
Menthol $C_{10}H_{19}OH$	0,9240	54,0	101,30

Vanillin $C_8H_7O_2(OH)$ und Salicylaldehyd C_7H_5OOH lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen, da die entstandenen Acetylderivate durch den Zusatz des Wassers, respective der Normallauge, direct wieder verseift werden, so dass die gesammte Acidität wieder gefunden wird. Bei Salicylaldehyd ist der Verbrauch an Normallauge vermehrt um die für die Sättigung der Phenolgruppe nöthige Alkalimenge. Hiernach lässt sich also Salicylaldehyd direct mit Normallauge titriren.

Bei Geraniol $C_{10}H_{17}OH$, Terpineol $C_{10}H_{17}OH$, Benzylalkohol C_7H_7OH und Linaleol $C_{10}H_{17}OH$ führt diese Methode zu ungenauen und unrichtigen Resultaten. Für die Untersuchung von ätherischen Oelen wird die Methode gute Dienste leisten.

Zur Bestimmung des Phenols benutzt C. Chabrier[1]) einen Apparat, welcher aus einem einfachen Fractionskölbchen besteht, in dessen Hals sich am unteren Theile ein konisch zulaufendes Glasrohr

[1]) Revue Chim. analyt. appl. **6**, 138; durch Chem. Centralblatt **69**, I, 1309.

befindet, welches eine perforirte Glaskugel enthält. Werden bei der Destillation unter vermindertem Druck feste Stoffe mitgerissen, so setzen sich diese an dem Glasrohr fest, während die Dämpfe die perforirte Glaskugel passiren. Zur Bestimmung des Phenols führt der Verfasser dieses zunächst in Tribromphenol über, krystallisirt dieses aus Alkohol um und destillirt das Lösungsmittel unter einem Druck von 40 *mm* bei einer bis 100° langsam steigenden Temperatur ab. Wird dann noch bei der letzteren Temperatur Luft durchgesaugt, so bleibt keine wägbare Menge Alkohol im Tribromphenol zurück, und auch an letzterem tritt kein Verlust ein.

Der Apparat kann natürlich überall da verwendet werden, wo es sich um Zurückhaltung fester Körper bei einer Destillation unter vermindertem Druck handelt.

Zur Bestimmung von Formaldehyd hat Z. Peska[1]) einen Beitrag geliefert. Der Verfasser weist auf den Uebelstand bei Anwendung der Legler'schen Methode[2]) hin, welcher in der nicht scharfen Erkennung des Endpunktes beim Zurücktitriren des überschüssigen Ammoniaks auch bei Anwendung guter Lackmustinctur liegt. Peska führt dieses darauf zurück, dass Hexamethylentetramin nicht ganz neutral reagirt und mit freier Säure sich leicht in Formaldehyd und Ammoniumsulfat zersetzt. Der Verfasser empfiehlt deshalb, das überschüssig zugesetzte Normal-Ammoniak direct mit Normalsäure zurückzutitriren; als Endpunkt der Titration ist der erste Umschlag der Farbe anzunehmen, bei welchem die blaue Lackmusfarbe eben verschwindet, und die Flüssigkeit doch keine ausgesprochene, neutrale Färbung zeigt.

Die häufig angewandte Ausführungsweise der Bestimmung, bei welcher man das überschüssige Ammoniak mit Normal-Säure übersättigt und dann mit Normal-Ammoniaklösung titrirt, ist aus dem oben angegebenen Grunde nicht zweckmässig und liefert leicht zu niedrige Resultate.

Mit der von Romijn[3]) empfohlenen Methode hat der Verfasser sehr gute Resultate erhalten. Letztere stimmen gut überein mit den nach Legler gefundenen Werthen. Die Romijn'sche Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Aethylalkohol, Aceton oder Acetaldehyd.

---

1) Chemiker-Zeitung **25**, 743.

2) Diese Zeitschrift **23**, 80; vergl. auch **31**, 348.

3) Diese Zeitschrift **36**, 18; vergl. auch **39**, 60.

die Anwesenheit dieser Verbindungen ist an der Jodoformbildung leicht erkennbar.[1])

Der Verfasser führt diese Methode in folgender Weise aus: 5 *g* Formaldehyd werden zu 500 *cc* gelöst. 5 *cc* dieser Lösung versetzt man in einem Stöpselglase mit 20 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und 5 *cc* Normalnatronlauge. Nach 15 Minuten langem Stehen wird mit 5 *cc* Normalsäure angesäuert, und das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung zurückgemessen.

Die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter beider Lösungen, durch 3 dividirt, ergibt direct die Procente Formaldehyd.

Diese Methode dient auch zur Bestimmung von festem Paraformaldehyd, von welchem man sich eine entsprechende Lösung in Normallauge herstellt.

Mit der von Blank und Finkenbeiner[2]) angegebenen Methode erhielt Peska um 1—2 % zu hohe Resultate. Die Methoden von Klar[3]) und Clowes-Tollens[4]) scheinen dem Verfasser wegen ihrer wenig raschen Ausführbarkeit nicht geeignet für die Praxis.

P. N. Raikow[5]) hat gefunden, dass bei der Behandlung der gewöhnlichen 40procentigen Formaldehydlösung mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Pottasche, Calciumoxyd oder Calciumchlorid, sich der gesammte Formaldehyd als wasserhelle Flüssigkeit abscheiden lässt. Dieselbe stellt wahrscheinlich ein Gemisch polymerer Modificationen des Formaldehyds dar. Der Verfasser hofft auf Grundlage dieser Thatsache eine bequeme Methode zur Bestimmung des Formaldehyds ausarbeiten zu können.

Die Bestimmung des Jodoforms führt G. Meillère[6]) auf folgende Weise aus: Zu dem Jodoform, welches sich in einem Kölbchen befindet, fügt man 25 *cc* chlorfreie Salpetersäure und in geringem Ueberschuss Silbernitrat (1,7 *g* auf 1 *g* Jodoform) und verbindet mit einem Liebig-schen Kugelapparat, der ebenfalls einige Cubikcentimeter Silbernitrat-

[1]) Nach Krämer, (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 1000; vergl. auch diese Zeitschrift **19**, 498) liefert Aethylalkohol unter den dort angegebenen, den hier in Frage kommenden ähnlichen Bedingungen kein Jodoform (vergl. auch diese Zeitschrift **29**, 696). P. D.

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 62.

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 116.

[4]) Diese Zeitschrift **40**, 50.

[5]) Chemiker-Zeitung **26**, 135.

[6]) Ann. chim. anal. appl. **8**, 153; durch Chem. Centralblatt **69**, II, 140.

befindet, welches eine perforirte Glaskugel enthält. Werden bei der Destillation unter vermindertem Druck feste Stoffe mitgerissen, so setzen sich diese an dem Glasrohr fest, während die Dämpfe die perforirte Glaskugel passiren. Zur Bestimmung des Phenols führt der Verfasser dieses zunächst in Tribromphenol über, krystallisirt dieses aus Alkohol um und destillirt das Lösungsmittel unter einem Druck von 40 *mm* bei einer bis 100° langsam steigenden Temperatur ab. Wird dann noch bei der letzteren Temperatur Luft durchgesaugt, so bleibt keine wägbare Menge Alkohol im Tribromphenol zurück, und auch an letzterem tritt kein Verlust ein.

Der Apparat kann natürlich überall da verwendet werden, wo es sich um Zurückhaltung fester Körper bei einer Destillation unter vermindertem Druck handelt.

Zur Bestimmung von Formaldehyd hat Z. Peska[1]) einen Beitrag geliefert. Der Verfasser weist auf den Uebelstand bei Anwendung der Legler'schen Methode[2]) hin, welcher in der nicht scharfen Erkennung des Endpunktes beim Zurücktitriren des überschüssigen Ammoniaks auch bei Anwendung guter Lackmustinctur liegt. Peska führt dieses darauf zurück, dass Hexamethylentetramin nicht ganz neutral reagirt und mit freier Säure sich leicht in Formaldehyd und Ammoniumsulfat zersetzt. Der Verfasser empfiehlt deshalb, das überschüssig zugesetzte Normal-Ammoniak direct mit Normalsäure zurückzutitriren; als Endpunkt der Titration ist der erste Umschlag der Farbe anzunehmen, bei welchem die blaue Lackmusfarbe eben verschwindet, und die Flüssigkeit doch keine ausgesprochene, neutrale Färbung zeigt.

Die häufig angewandte Ausführungsweise der Bestimmung, bei welcher man das überschüssige Ammoniak mit Normal-Säure übersättigt und dann mit Normal-Ammoniaklösung titrirt, ist aus dem oben angegebenen Grunde nicht zweckmässig und liefert leicht zu niedrige Resultate.

Mit der von Romijn[3]) empfohlenen Methode hat der Verfasser sehr gute Resultate erhalten. Letztere stimmen gut überein mit den nach Legler gefundenen Werthen. Die Romijn'sche Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Aethylalkohol, Aceton oder Acetaldehyd.

---

1) Chemiker-Zeitung **25**, 743.
2) Diese Zeitschrift **23**, 80; vergl. auch **31**, 348.
3) Diese Zeitschrift **36**, 18; vergl. auch **39**, 60.

die Anwesenheit dieser Verbindungen ist an der Jodoformbildung leicht erkennbar.[1])

Der Verfasser führt diese Methode in folgender Weise aus: 5 *g* Formaldehyd werden zu 500 *cc* gelöst. 5 *cc* dieser Lösung versetzt man in einem Stöpselglase mit 20 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und 5 *cc* Normalnatronlauge. Nach 15 Minuten langem Stehen wird mit 5 *cc* Normalsäure angesäuert, und das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung zurückgemessen.

Die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter beider Lösungen, durch 3 dividirt, ergibt direct die Procente Formaldehyd.

Diese Methode dient auch zur Bestimmung von festem Paraformaldehyd, von welchem man sich eine entsprechende Lösung in Normallauge herstellt.

Mit der von Blank und Finkenbeiner[2]) angegebenen Methode erhielt Peska um 1—2 % zu hohe Resultate. Die Methoden von Klar[3]) und Clowes-Tollens[4]) scheinen dem Verfasser wegen ihrer wenig raschen Ausführbarkeit nicht geeignet für die Praxis.

P. N. Raikow[5]) hat gefunden, dass bei der Behandlung der gewöhnlichen 40 procentigen Formaldehydlösung mit Wasser entziehenden Mitteln, wie Pottasche, Calciumoxyd oder Calciumchlorid, sich der gesammte Formaldehyd als wasserhelle Flüssigkeit abscheiden lässt. Dieselbe stellt wahrscheinlich ein Gemisch polymerer Modificationen des Formaldehyds dar. Der Verfasser hofft auf Grundlage dieser Thatsache eine bequeme Methode zur Bestimmung des Formaldehyds ausarbeiten zu können.

Die Bestimmung des Jodoforms führt G. Meillère[6]) auf folgende Weise aus: Zu dem Jodoform, welches sich in einem Kölbchen befindet, fügt man 25 *cc* chlorfreie Salpetersäure und in geringem Ueberschuss Silbernitrat (1,7 *g* auf 1 *g* Jodoform) und verbindet mit einem Liebig-schen Kugelapparat, der ebenfalls einige Cubikcentimeter Silbernitrat-

[1]) Nach Krämer, (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 1000; vergl. auch diese Zeitschrift **19**, 498) liefert Aethylalkohol unter den dort angegebenen, den hier in Frage kommenden ähnlichen Bedingungen kein Jodoform (vergl. auch diese Zeitschrift **29**, 696). P. D.

[2]) Diese Zeitschrift **39**, 62.

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 116.

[4]) Diese Zeitschrift **40**, 50.

[5]) Chemiker-Zeitung **26**, 135.

[6]) Ann. chim. anal. appl. **8**, 153; durch Chem. Centralblatt **69**, II, 140.

lösung enthält. Man erhitzt nun gelinde 10 Minuten, ohne jedoch die Salpetersäure zum Sieden zu bringen, und steigert die Temperatur langsam, bis die Zersetzung beendet ist. Erscheint die Silbernitratlösung im Kugelapparat getrübt, was bei vorsichtigem Arbeiten nicht der Fall ist, so ist diese mit der Hauptlösung zu vereinigen. Man verdünnt, wenn keine nitrosen Dämpfe mehr auftreten, mit Wasser auf 150 *cc*, erhitzt, bis sich der Jodsilberniederschlag klar abgesetzt hat, filtrirt durch ein gewogenes Filter und trocknet bei 100°. Diese Methode lässt sich bei andern jodhaltigen, organischen Körpern nicht anwenden. Jodoform darf übrigens nicht mit trockenem Silbernitrat zusammengebracht werden, es tritt Verpuffung ein; Salpetersäure verhindert diese jedoch vollständig.

Ueber einige Aenderungen der Lehmann'schen Methode zur Bestimmung von Zucker berichtet H. Barth.[1])

Da bei der Zuckerbestimmung nach der Lehmann'schen[2]) Modification des de Haën'schen Verfahrens grössere Mengen Kupferjodür das scharfe Erkennen des Umschlages hindern, und dadurch leicht erhebliche Fehler entstehen können, hat der Verfasser die Methode abgeändert und führt die Bestimmung auf folgende Weise aus: Je 50 *cc* einer Lösung von 34,5 *g* Kupfersulfat in 500 *cc* Wasser und einer Lösung, die 173 *g* Seignettesalz und 125 *g* festes Kalihydrat, ebenfalls in 500 *cc* Wasser, enthält, werden vor dem Versuch gemischt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten auf 250 *cc* verdünnt. Man filtrirt durch ein kleines, doppeltes Filter, schüttelt 50 *cc* des Filtrates in einem Glascylinder mit 20 *cc* 25 procentiger Schwefelsäure und 5 *cc* einer 40 procentigen Jodkaliumlösung, lässt etwa eine Stunde ruhig stehen und bestimmt hierauf in der Flüssigkeit durch $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung den Gehalt an freiem Jod.

1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung entspricht 0,02488 *g* $CuSO_4 + 5$ aq. 1 *g* $(CuSO_4 + 5 H_2O) = 0,14413$ *g* Traubenzucker.[3]) In analoger

---

[1]) Schweizer Wochenschrift f. Chemie und Pharmacie **37**, 290; durch Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel etc. **8**, 174.

[2]) Diese Zeitschrift **38**, 462; vergl. auch **39**, 473.

[3]) Es dürfte nach den grundlegenden Feststellungen Soxhlet's (diese Zeitschrift **22**, 425, speciell 442) richtiger sein, statt ein bestimmtes Verhältniss von Kupfer und Zucker bei der Berechnung zu Grunde zu legen, solche Verdünnungsverhältnisse zu wählen, wie sie bei der Allihn'schen Methode oder einer entsprechenden anderen eingehalten sind, und dann den dem Kupfer entsprechenden Zuckergehalt aus der betreffenden Tabelle zu entnehmen. Dieses gibt zum Beispiel Riegler (diese Zeitschrift **37**, 22) auch speciell an. P. D.

Weise wird die Zuckerbestimmung ausgeführt. Nachdem je 50 *cc* der Kupfer- und der Seignettesalzlösung gemischt sind, fügt man 5 *cc* der Zuckerlösung hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und verfährt überhaupt genau wie bei der Einstellung der Fehling'schen Lösung.

Ueber die Bestimmung des Tannins und der Gallussäure und deren Trennung hat Ferdinand Jean[1]) Versuche angestellt. Diese beruhen darauf, dass sowohl Tannin als auch Gallussäure sich mit Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat bestimmen lassen. Andererseits kann durch Erhitzen mit trockenem Eiereiweiss nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure eine Trennung des Tannins von der Gallussäure bewirkt werden. Nach dem Abfiltriren des Albumintannats wurden im Filtrate nach der Jodmethode 87,8 % der Gallussäure gefunden.

Die während des Erhitzens mit Eiereiweiss in Lösung gehenden Bestandtheile desselben verbrauchen auch bei Gegenwart von Natriumbicarbonat geringe Mengen Jod. Man bestimmt diesen Antheil durch einen blinden Versuch und bringt ihn bei der Berechnung in Abzug.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Von den Vereinbarungen der deutschen Nahrungsmittelchemiker-Commission ist das dritte Heft[2]) erschienen, das sich in Inhalt und Ausstattung den beiden früher erschienenen[3]) anschliesst und die grosse und wichtige Arbeit zum Abschluss bringt. Es enthält die Artikel Bier, Kaffee, Kaffeeersatzstoffe, Thee, Mate, Cacao und Chocolade, Tabak, Luft und Gebrauchsgegenstände. Ein Sachregister, das sich auf alle drei Hefte bezieht, erleichtert die Benutzung wesentlich.

[1]) Ann. chim. anal. appl. **8**, 145; durch Chemisches Centralblatt **69**, II, 140.

[2]) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das deutsche Reich. Ein Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Commission deutscher Nahrungsmittel-Chemiker. Heft III. X und 184 S. Berlin bei Julius Springer. 1902.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 722 und **39**, 242.

Als Anhang ist ein Entwurf von Gebührensätzen mit abgedruckt, welcher es zweifellos ermöglichen wird, die leidigen Missstände, die sich bei der Tarifirung analytisch-chemischer Arbeiten so oft gezeigt haben, allmählich zu beseitigen. Die aufgenommenen Gebühren sind als Mindestsätze zu betrachten.

Das zum Abschluss gelangte Werk bezeichnet einen neuen Markstein auf dem Wege der Vereinbarungen, der seiner Zeit von der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie unter A. Hilger's Führung zuerst so erfolgreich betreten wurde. Die Entstehung und Durchführung dieser neuen grösseren Arbeit verdanken wir in erster Linie der Initiative des Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, wirklichen Geheimen Ober-Regierungs-Raths Dr. Köhler. Nicht minder haben sich speciell auch die Mitglieder des Redactionsausschusses von Buchka, Hilger, König und Sell um das Werk verdient gemacht. Dasselbe wird zweifellos seinen Zweck vortrefflich erfüllen, indem es den minder erfahrenen Analytiker auf die besten Methoden hinweist und den erfahrenen zur Kritik und zum weiteren Ausbau anregt. Durch seine Vielseitigkeit und vor allem durch die Vollständigkeit der Litteraturangaben übertrifft es die meisten analogen Bearbeitungen, die von anderen Nationen bisher unternommen wurden.

Beurtheilung und Untersuchung von Cognac. Im Anschluss an einen Vortrag von W. Lenz[1]), welcher die Verhältnisse bei der Cognacbereitung in grossen Zügen — hauptsächlich wohl unter Benutzung älterer Quellen — schilderte, und an den sich eine rege Discussion anschloss, fasste die vierte Hauptversammlung des Verbandes selbstständiger öffentlicher Chemiker folgende Resolution[2]):

»Die Versammlung erkennt an, dass die Furfurol-Reaction keinen Maassstab bietet für die Beurtheilung, ob bei einem Cognac reines Weindestillat vorliegt oder nicht. Die Versammlung erkennt weiter an, dass wir auf Grund der chemischen Analyse zunächst noch ausser Stande sind, angeben zu können, ob ein Cognac ein echtes Weindestillat sei oder nicht. Diese Resolution ist in dem Sinne aufzufassen, dass wir zur Zeit nicht in der Lage sind, auf Grund der chemischen Analyse positiv auszusprechen, dass ein Cognac echtes Weindestillat ist. Dagegen kann die Analyse wenigstens in gewissen

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 5, 258.

2) Ebendaselbst 5, 267.

Fällen Anhaltspunkte liefern, auf Grund deren man bestimmt erklären kann, dass der Cognac kein echtes Weindestillat ist.«

Derselbe Verband hat die Cognacfrage auch auf die Tagesordnung seiner fünften Hauptversammlung gesetzt. Hier erstattete zunächst Loock[1]) ein Referat, in welchem er die puristische Definition, nach welcher Cognac »das Destillationsproduct von Wein« sei, als wünschenswerth hinstellte. Ferner erörterte er die Bedeutung der Furfurol-Reaction für die Beurtheilung des Cognacs. Seine Anschauungen, die im Gegensatz zu den allseitig auf der vorhergehenden Versammlung geäusserten stehen, lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen. Jeder Cognac enthält nach Loock Furfurol, und das Fehlen oder Zurücktreten dieses Körpers gestattet einen zuverlässigen Rückschluss auf die Beschaffenheit des betreffenden Fabrikates. Gut rectificirter Spiritus enthält dagegen niemals Furfurol; falls es ausnahmsweise in Folge mangelnder Reinigung vorgekommen sein sollte, so war der Gehalt doch so gering, dass er überhaupt nicht in Betracht kommt. Ferner soll das Furfurol in den Weindestillaten sich erst allmählich entwickeln. Auch ist die Ausführungsform der Reaction genau zu präcisiren. Verfährt man in folgender Weise, so soll man nach den Erfahrungen des Verfassers zwischen Cognac und Mischungen von Sprit und Furfurol unterscheiden können. Wenn einem Cognac künstlich Furfurol zugesetzt ist, so lassen schon die zuerst übergehenden Destillate die Reaction in der gleichen Stärke erkennen, wie die zuletzt übergehende Fraction. Setzt man solchen Fractionen das Anilin zu ohne umzuschütteln, und dann die Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19, so wird in dem Moment, in welchem die Salzsäure mit dem Anilin in Berührung tritt, die Reaction plötzlich eintreten. Im Gegensatz hierzu soll sich bei echten Weindestillaten die Reaction nur ganz allmählich entwickeln.

Loock empfiehlt ferner die sogenannte »Zerstäubungsprobe«. Wenn man einen Cognac, der auf künstlichem Wege hergestellt ist und kein Weindestillat enthält, in einem geeigneten Apparat zur Zerstäubung bringt, soll man unter allen Umständen das Manco an Weinäther durch den Geruch wahrnehmen.

Das Correferat von W. Lenz[2]) behandelte die Definition des Wortes Cognac auch wesentlich in puristischem Sinne.

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 6, 395.
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 6, 399.

Anschliessend an diese Vorträge wurde eine Commission gewählt, welche die weitere Behandlung der Frage vorbereiten sollte und die sich aus Chemikern und Cognacfabrikanten zusammensetzte. Die von ihr vorbereiteten Leitsätze [1]) wurden schliesslich auf der sechsten Hauptversammlung des Verbandes in Gera in folgender Form angenommen [2]):

1. Cognac ist ein mit Hülfe von Weindestillat hergestellter Trinkbranntwein.
2. Cognac, welcher unter einer Bezeichnung in den Verkehr gebracht wird, die den Anschein erwecken muss, dass es sich um reines Weindestillat handelt, darf seinen Alkoholgehalt nur dem Destillat aus Wein oder Tresterwein verdanken. Die Versammlung erklärt, dass sie den Namen »Cognac-Weinbrand« als eine geeignete Bezeichnung für derartigen Cognac ansieht.
3. Cognac muss wenigstens 38 Volumprocente Alkohol und darf nicht mehr als 2 *g* Zucker, als Invertzucker bestimmt, und nicht mehr als 1,5 *g* zuckerfreies Extract in 100 *cc* enthalten. Der Zusatz von Glycerin zum Cognac ist nicht gestattet. Als Farbstoff ist zulässig, was durch die natürliche Fasslagerung und durch Zusatz von gebranntem Zucker in den Cognac gelangt.
4. Ein Cognac, der unter dem Namen »Medicinal-Cognac« in den Handel gebracht wird, hat den Vorschriften des deutschen Arzneibuches zu entsprechen.
5. Als französischer Cognac oder unter den diesem Begriff entsprechenden Bezeichnungen ist in Deutschland nur ein aus Frankreich importirter und im Originalzustande belassener oder lediglich mit Wasser verdünnter Cognac zu verstehen. Auf Cognac aus anderen ausserdeutschen Ländern finden diese Bestimmungen ebenfalls sinngemässe Anwendung«.

Th. Wetzke [3]) unterzog die Furfurol-Reaction nochmals einer sorgfältigen experimentellen Bearbeitung und konnte hierbei die Ergebnisse von Loock nicht bestätigen. Für die Ausführung gibt er folgende Vorschrift. Das Anilinöl ist frisch zu destilliren, so dass es nur wenig gefärbt ist und in Mischung mit Alkohol farblos erscheint. Die Salzsäure sei chemisch rein und habe ein specifisches Gewicht von

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 7, 4.
2) Ebenda 7, 393.
3) Ebenda 7, 11.

1,19. Die Untersuchung des Cognacs, welcher vorher auf 42 % Alkohol einzustellen ist, wird in der Weise ausgeführt, dass 100 *cc* der Destillation unterworfen und in 6 Fractionen zu 10 *cc* aufgefangen werden. Von jeder Fraction werden 2 *cc* abgehoben und vereinigt. Man untersucht die einzelnen Fractionen wie auch diese Mischung, indem man der zu prüfenden Flüssigkeit 8 bis 10 Tropfen Anilinöl zusetzt, ohne umzuschütteln. Das Anilinöl setzt sich am Boden des Reagensglases ab, darauf werden 5 bis 6 Tropfen Salzsäure zugegeben und nun wird etwa $^1/_2$ bis 1 Minute auf das Eintreten der Reaction gewartet. Innerhalb dieser Zeit bringt mässiges Schwenken und Schütteln die Flüssigkeiten durch einander. Die Farbe der erhaltenen Flüssigkeit wird sofort abgelesen; eine zweite Beobachtung erfolgt nach 5, eine dritte nach 10 Minuten.

Wetzke's Untersuchungen bestätigten — wie gesagt — die Unzuverlässigkeit der Furfurolreaction. So trat in einem Falle die Reaction in der ersten Fraction scharf und entscheidend auf, blasste in der zweiten Fraction ab, konnte in der dritten, vierten und fünften überhaupt nicht erhalten werden und trat erst in der sechsten wieder schwach ein. Auch der von Loock beobachtete Unterschied zwischen natürlichem Furfurolgehalt und nachträglichem Furfurolzusatz konnte nicht verificirt werden. Schliesslich gaben zahlreiche Fractionen echten Weindestillates überhaupt keine Furfurolreaction.

Th. Omeis[1]) fand in einem Cognac mit Hülfe der bekannten polarimetrischen Methoden die Bestandtheile des unreinen Stärkezuckers auf. Er ist der Meinung, dass ein Zusatz von Stärkesyrup oder dergleichen zu Cognac, gleichviel in welcher Menge, zu beanstanden ist, weil durch diesen Zusatz in den Cognac ausser Zucker noch Stoffe gelangen, die demselben fremd sind.

M. Mansfeld[2]) versucht die Beurtheilung des Cognacs auf Grund der chemischen Analyse auf eine neue Grundlage zu stellen, indem er die alkoholischen Verunreinigungen quantitativ bestimmt. Bei 4 im Laboratorium selbst bereiteten Proben, von denen No. 1 und 4 über freiem Feuer, No. 2 und 3 im Wasserdampfstrom destillirt waren, fand er folgende Werthe.

---

1) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **2**, 703.

2) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **1**, 166.

	1.	2.	3.	4.
Alkohol (Volumprocent)	42,51	39,60	64,34	62,88
Freie Säuren, berechnet als Essigsäure *g* in 100 *cc*	0,0384	0,0456	0.0576	0,0120
Aldehyd . . . . „ „ „ „	0,0146	0.0156	0,0067	0,0093
Furfurol . . . . „ „ „ „	0,0006	0,0003	0,0001	0,0004
Höhere Alkohole (nach Röse) „ „ „ „	0,1101	0,1446	0,3168	0,1749
Ester . . . . „ „ „ „	0,0854	0,0722	0,2200	0,0757
Auf 100 *cc* Alkohol kommen:				
Freie Säuren (berechnet als Essigsäure) *g*	0,0903	0,1150	0.0895	0,0190
Aldehyd . . . . „	0,0343	0,0396	0,0104	0,0148
Furfurol . . . . „	0,0014	0.0008	0,0001	0,0005
Höhere Alkohole . . . . „	0,2590	0,3650	0,4923	0,2781
Ester . . . . „	0,2009	0,1822	0,3419	0,1203

Aus diesen Analysen zieht Mansfeld folgende Schlüsse. Jeder Cognac enthält freie Säuren. Da ihre Menge von der flüchtigen Acidität des Weines abhängt, der zur Destillation diente, so muss sie im Cognac nothwendiger Weise schwanken. Ihre Menge ist deshalb für die Beurtheilung bedeutungslos. Dasselbe gilt vom Aldehyd. Furfurol ist ein charakteristischer Bestandtheil des über freiem Feuer destillirten Cognacs und kann bei anderer Herstellungsart fast völlig fehlen. Von grösserer Wichtigkeit ist der Gehalt an höheren Alkoholen, ihre Menge ist meist grösser als diejenige der Ester.

Für die Beurtheilung gibt Mansfeld folgende Grundlagen:

1. Sämmtliche Verunreinigungen des Alkohols sind im normalen Verhältniss, das Destillat besitzt Cognacgeruch: echtes Weindestillat.

2. Sämmtliche Bestandtheile mit Ausnahme des Alkoholgehaltes sind erniedrigt, die Verhältnisse unter einander jedoch ungeändert, das Destillat besitzt schwachen Cognacgeruch: Verschnitt mit reinem verdünnten Sprit.

3. Sämmtliche Verunreinigungen sind vorhanden, vielleicht sogar theilweise erhöht, das Destillat besitzt jedoch nicht Cognacgeruch, sondern einen fuseligen Geruch nach Kartoffel- oder Melasse-Spiritus: Verschnitt mit unreinem Sprit.

4. Die chemische Zusammensetzung ist verändert. Furfurol und höhere Alkohole sind erniedrigt oder fehlen gänzlich, der Gehalt an

	Echte Destillate			Cognac-Verschnitt			Façon-Cognac					Cognac concentré
Alkohol, Volumprocente	59,48	59,30	44,74	43,83	43,11	47,10	44,32	46,15	51,08	45,13	46,10	51,65
Extract . . . . *g* in 100 *cc*	0,0592	0,0872	0,6366	1,042	1,2046	1,5182	1,5602	0,898	0,844	1,618	1,118	1,642
Freie Säuren, berechnet als Essigsäure . . *g* in 100 *cc*	0,0264	0,0384	0,1128	0.0310	0,0144	0,0120	0,0432	0,0648	0,096	0,0204	0,0384	0,0730
Aldehyde, berechnet als Acetaldehyd . . . *g* in 100 *cc*	0.0095	0,0120	0,0055	0,0056	0,0057	0,0060	0.0053	0,0050	nicht bestimmbar	0,0055	0,0056	0,0051
Furfurol . . . . „ „ 100 „	0.0009	0,0009	0,0005	0,0004	0,0004	0.0005	0,0005	0,0008	0,0005	0,0003	0,0005	0,0002
Höhere Alkohole „ „ 100 „	0,1008	0,1094	0.1237	0,0410	0,0659	0,1078	0,0067	—	0,0390	0,0207	—	—
Ester (berechnet als Essigsäure-Aethylester) *g* in 100 *cc*	0,0502	0,0771	0,1074	0,0295	0,0256	0,0205	0,0335	0,0209	0,0556	0,0232	0,0256	0,0253

Estern ist bedeutend erhöht: **Kunstproduct**, hergestellt aus Sprit und Essenzen, welche meist grössere Mengen Oenanthäther enthalten.

In einer späteren Arbeit theilte M. Mansfeld[1]) eine Reihe Analysen von aus dem Handel bezogenen Cognacsorten mit. Dieselben sind in nebenstehender Tabelle wiedergegeben:

Die am Kopf der Tabelle wiedergegebene Classification der Cognac-Proben erfolgte seitens des Verfassers auf Grund der chemischen Analyse. Die Verschnitte und Façon-Cognacsorten enthielten neben Gerbstoff sämmtlich noch Caramel; in den echten Destillaten war dagegen nur Gerbstoff nachzuweisen. — Die Arbeit enthält noch eine grössere Anzahl in gleicher Weise ausgeführter Analysen anderer Spirituosen.

E. Beckmann[2]) hat sein früher beschriebenes[3]) Verfahren zur **Bestimmung der höheren Alkohole in alkoholischen Flüssigkeiten** in mehrfacher Beziehung vereinfacht.

[1]) Zeitschrift d. allgemeinen österr. Apotheker Vereins 37, 704.
[2]) Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- u. Genussmittel 4, 1059.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift 40, 179.

Das gilt namentlich für die Ausführung der Veresterung, wie auch für die Bestimmung der salpetrigen Säure am Schluss. Ich theile die neue Arbeitsvorschrift im folgenden mit.

In einen Scheidetrichter, welcher etwa 200 *cc* fasst, bringt man 20 *g* reines, gekörntes Chlorcalcium und sodann vermittelst Messkölbchens 50 *cc* des zu untersuchenden Branntweins unter Nachspülen des Gefässes mit etwas Wasser. Der Alkoholgehalt der Flüssigkeit soll nicht über 50 % betragen. Nachdem unter Schwenken und gleichzeitiger Kühlung unter der Wasserleitung das Chlorcalcium gelöst ist, fügt man zur erkalteten Flüssigkeit 30 *cc* Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt 10 Minuten lang, am besten mit Hülfe einer Schüttelmaschine.

Während der Lösung des Chlorcalciums, sowie auch später, ist ein längeres Offenstehenlassen des Scheidetrichters zu vermeiden. Bald nach dem Schütteln setzt sich der Tetrachlorkohlenstoff als untere Schicht klar ab und wird in einen anderen Scheidetrichter, in dem sich etwa 20 bis 25 *cc* Wasser befinden, abgelassen. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wird mit weiteren 20 *cc* Tetrachlorkohlenstoff wiederum 10 Minuten und, nach Ablassen des Tetrachlorkohlenstoffs, noch ein drittes und viertes Mal mit je 20 *cc* Tetrachlorkohlenstoff 15 Minuten lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach sämmtlichen Ausschüttelungen lässt man den Tetrachlorkohlenstoff absitzen und vereinigt ihn nach sorgfältigem Ablassen mit den früher abgetrennten Mengen.

Der vom Tetrachlorkohlenstoff aufgenommene Aethylalkohol wird durch 5 Minuten dauerndes Schütteln mit Wasser auf der Maschine entfernt. Etwa in das Wasser übergegangene kleine Mengen höherer Alkohole werden aus demselben, nach Zugabe von 10 *g* Chlorcalcium, zweimal mit je 40 *g* oder einmal mit 80 *g* Tetrachlorkohlenstoff während 5 Minuten auf der Maschine ausgeschüttelt.

Die bei den Ausschüttelungen erhaltene, etwas getrübte Tetrachlorkohlenstofflösung wird mit einigen Messerspitzen entwässerten, am besten geschmolzenen Chlorcalciums durchgeschüttelt, bis sie wasserklar ist.

Nach dem Absitzen filtrirt man in eine einfache Glasstöpselflasche, worin verestert werden soll, durch einen Trichter mit kurzem Abflussrohr, in welches ein Glaswollbäuschchen eingepresst ist. Das Chlorcalcium kann zum Theil oder ganz mit auf die Glaswolle gebracht und dort mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen werden. Behufs Veresterung mit salpetriger Säure bringt man nun zur Tetrachlorkohlenstofflösung etwa 3 *g* gepulvertes Natriumbisulfat und 3 *g* Natriumnitrit,

worauf die Entwicklung der salpetrigen Säure sofort beginnt. Nach halbstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln filtrirt man in eine Glasstöpselflasche wieder durch Glaswolle ab, wäscht den Salzrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff einige Male nach und fügt nun zur Lösung etwa 3 *g* gepulvertes Natriumbicarbonat. Hat die Kohlensäure-Entwicklung nach gelegentlichem Umschütteln aufgehört, so wird Wasser bis zur Lösung des Bicarbonates hinzugefügt, und die Tetrachlorkohlenstofflösung im Scheidetrichter abgetrennt.

Sie wird hierauf mit 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sodann fügt man den gesammten Inhalt der Flasche zu etwa 100 *cc* Wasser, in dem Eisstückchen suspendirt sind, spült das Gefäss mit etwas Eiswasser nach und titrirt die salpetrige Säure in der im Ganzen 150 bis 170 *cc* betragenden Flüssigkeit (also bei Gegenwart des Tetrachlorkohlenstoffs) mit Kaliumpermanganatlösung von der Concentration 1 *g* auf 1000 *g*. 1 *g* Kaliumpermanganat entspricht 1,39126 *g* Amylalkohol.

Von reducirenden Stoffen können wohl nur Aldehyde störend wirken, indem sie durch Kaliumpermanganat gleichfalls oxydirt werden. Ist ihre Gegenwart durch fuchsinschweflige Säure nachgewiesen, so entfernt man sie noch vor der Veresterung, indem man die Tetrachlorkohlenstofflösung mit gepulvertem Natriumbisulfit durchschüttelt, sodann mit Wasser bis zur Lösung desselben versetzt und schliesslich im Scheidetrichter abtrennt.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Quecksilberpräparaten. Zur Bestimmung des Quecksilbers in Unguentum hydrargyri cinereum schlägt Boyeldieu[1]) folgendes Verfahren vor: Man kocht 10 *g* des Präparates fünf Minuten lang mit einem Gemisch von 5 *cc* Natronlauge (36°), 5 *cc* Weingeist (90 %) und 150 *cc* Wasser. Die Verseifung des Fettes soll schnell vor sich gehen, nach ihrer Vollendung kocht man das am Boden des Gefässes abgeschiedene Quecksilber noch

---

[1]) Pharm. Centralhalle **38**, 722.

zweimal mit der oben erwähnten Mischung aus, wäscht es darauf mit 30 bis 40 *cc* kaltem Aether, trocknet mittelst Filtrirpapiers und wägt.

Zur Werthbestimmung desselben Präparates behandelt man nach Denigès[1]) 1 bis 2 *g* der grauen Salbe, welche sich auf einem kleinen, mit Aether gewaschenen und gewogenen Filter befinden, etwa viermal im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether, wobei das Quecksilber in kleinen Tröpfchen, die man durch leichten Druck vereinigt, zurückbleibt und nach dem Trocknen mit dem Filter gewogen werden kann.

Dieses Verfahren kann man auch bei anderen Salben, die Präparate enthalten, welche in Aether unlöslich sind, anwenden.

Die gleiche Methode der Quecksilberbestimmung in der grauen Quecksilbersalbe schlägt Fonzes-Diacon[2]) vor.

Nach den Beobachtungen des Verfassers lässt sich das auf dem Filter befindliche Quecksilber durch gelinden Druck nicht so leicht zu grösseren Kügelchen vereinigen, wenn die Salbe als Verfälschung Kohlenpulver oder Russ enthielt; der Verfasser verlangt schliesslich noch, dass das gesammelte Quecksilber in Salpetersäure klar löslich sein soll, die oben erwähnten Zusätze würden ungelöst zurückbleiben.

Ueber die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in Unguentum hydrargyri cinereum hat auch Richard Firbas[3]) vergleichende Versuche im Verein mit C. Glücksmann und Rudolf Haucke angestellt, die Beachtung verdienen.

Der Verfasser gibt den Methoden den Vorzug, welche auf der Lösung des Quecksilbers durch Salpetersäure beruhen, da die Extractions-Methoden durchweg höhere Werthe ergeben, was darin seinen Grund haben dürfte, dass sich die letzten Reste von Fett, Seife und Feuchtigkeit nur schwer entfernen lassen; doch gibt der Verfasser zu, dass die Extractions-Methoden den Bedürfnissen der Praxis genügen.

Zur Werthbestimmung der grauen Quecksilbersalbe empfiehlt Firbas die von Glücksmann[4]) angegebene Hypophosphit- oder Calomel- und die Oxalat-Methode desselben Verfassers. Die erstgenannte Methode beruht darauf, dass ein wasserlösliches Quecksilbersalz bei Gegenwart von Salzsäure durch ein lösliches Hypophosphit als Quecksilberchlorür abgeschieden und jodometrisch nach Hempel bestimmt wird.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **38**, 500.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **51**, 478.

[3]) Daselbst **53**, 965.

[4]) Siehe unten S. 459.

Zur Ausführung des Versuches übergiesst man etwa 5 *g* der Salbe in einem Becherglase mit etwa 50 *cc* verdünnter Salpetersäure, erwärmt bedeckt im Wasserbade, bis das Quecksilber gelöst und das Fett abgeschieden ist, verdünnt mit Wasser, rührt gut um und lässt erkalten. Das Fett scheidet sich als ein mehr oder weniger harter Kuchen ab, von welchem man die Lösung klar abgiessen kann. Man filtrirt die Lösung in einen Kolben von 250 *cc* Inhalt, laugt den im Becherglase befindlichen Fettkuchen so lange mit warmem Wasser aus und filtrirt nach dem Erkalten, bis der Kolben bis zur Marke gefüllt ist. Nach dem Mischen der Flüssigkeit versetzt man 50 *cc*, entsprechend etwa 1 *g* der Salbe, mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure und etwa 50 *cc* einer Baryum- oder Alkalihypophosphitlösung von 10 %. Sobald der Calomel sich abgeschieden hat und die Flüssigkeit sich klärt, beginnt man abzufiltriren, weil bei längerem Stehen eine weitere Reduction eintreten kann, welche sich übrigens durch ein Verfärben des weissen Niederschlages erkennen liesse.

Das Quecksilberchlorür sammelt man auf einem Filter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Reaction mehr gibt.[1]) Den Niederschlag bringt man nebst Filter in eine weithalsige Flasche von etwa 250 *cc* Inhalt, setzt 50 *cc* Zehntel-Normal-Jodlösung und etwa 1 bis 2 *g* reines Jodkalium zu, worauf alsbald Lösung nach folgender Gleichung erfolgt:

$$Hg_2Cl_2 + J_2 = HgCl_2 + HgJ_2.$$

Den Ueberschuss an Jodlösung titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator zurück. Durch Subtraction der Natriumthiosulfatlösung von der Jodlösung erfährt man die zum Lösen des Calomels erforderliche Menge der Jodlösung, welche, mit 0,02 multiplicirt, das Gewicht des Quecksilbers angibt.

Die Oxalatmethode Glücksmann's beruht darauf, dass man Mercurinitrat durch überschüssige Oxalsäure fällt und im Filtrate den Ueberschuss an diesem Reagens mittelst Kaliumpermanganates bestimmt.

Um die Untersuchung der Salbe nach dieser Methode auszuführen, behandelt man gleichfalls 5 *g* des Präparates mit verdünnter Salpetersäure in oben angegebener Weise, wobei man länger erwärmt, um alles

---

[1]) Das Filtrat ist selbstverständlich mit Hypophosphit zu prüfen, ausserdem hat man darauf zu achten, dass der abgeschiedene Calomel möglichst weiss gefärbt bleibe.

Quecksilber in Mercurisalz überzuführen, da die Anwesenheit von Mercurosalz stört, und bringt die Lösung gleichfalls auf 250 *cc*. 100 *cc* dieser Lösung versetzt man in einem Kolben von 250 *cc* Inhalt mit 100 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt gut. Nach etwa halbstündigem Stehen filtrirt man, versetzt 50 *cc* dieses völlig klaren Filtrates mit etwa 50 *cc* reiner verdünnter Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und titrirt siedend den Ueberschuss an Oxalsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat zurück.

Da ein Molecül Oxalsäure ein Atom Quecksilber bindet, so gibt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung 0,01 *g* Quecksilber an.

Im Anschluss hieran theilt Firbas[1]) Versuche mit, welche ausgeführt wurden um Anhaltspunkte für die Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberpflaster zu gewinnen.

Während sich bei der Quecksilbersalbe das Metall durch Verseifen oder Lösen isoliren lässt, lassen diese Methoden bei dem Quecksilberpflaster im Stich, dagegen führten die oben näher beschriebenen Methoden von Glücksmann, welche auf der Ueberführung des Quecksilbers in Lösung und Bestimmung desselben durch Titration beruhen, unter Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Präparates zum Ziele.

Zur Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberpflaster behandelt man etwa 5 *g* mit etwa 75 *cc* verdünnter Salpetersäure in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyer'schen Kölbchen zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt unter Benutzung des freien Feuers. Der ebenso wie bei der Salbe sich abscheidende Fettkuchen hält aber hartnäckig Quecksilbersalz zurück, weshalb der Verfasser das Volumen der Flüssigkeit beim Auswaschen auf 500 *cc* bringt und später bei der Titration 100 *cc*, respective 200 *cc*, verwendet.

Wie der Verfasser weiter mittheilt, lässt sich aus der Consistenz und der Farbe des beim Salpetersäureaufschluss erhaltenen Fettkuchens ein Schluss auf das bei der Pflasterbereitung verwendete Material ziehen.

Das nach der Vorschrift der österreichischen Pharmakopoee bereitete Präparat gibt einen grünlich gelben, in Aether nur theilweise löslichen Fettkuchen von ziemlich hohem Schmelzpunkte; mehrere untersuchte Handelspräparate ergaben dagegen mit einer Ausnahme einen

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 1374.

wachsgelben, in Aether rasch und völlig löslichen Fettkuchen von niedrigerem Schmelzpunkte; diese Pflaster waren daher mit aus Oelsäure hergestelltem Bleipflaster ohne Wachszusatz bereitet.

Was weiterhin die Ausführung der Titration anlangt, so konnte der Verfasser einen störenden Einfluss des Bleigehaltes der Flüssigkeit nicht bemerken; bei der Calomelmethode war es nur nöthig, durch entsprechende Verdünnung das gebildete Bleichlorid in Lösung zu erhalten. Eine zu weit gehende Reduction des Quecksilbersalzes zu Metall, welche bei dieser Methode ja leicht eintritt, lässt sich durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd verhindern.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Hydrargyrum tannicum oxydulatum löst Glücksmann[1]) etwa 1 *g* des Präparates in Königswasser, reducirt die Lösung durch Baryum- oder Alkalihypophosphitlösung und titrirt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür mit Jodlösung.

Ueber die Unterscheidung von Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid hat v. Pieverling[2]) Mittheilungen gemacht. Dieselben sind dann von Willy Wobbe[3]) noch etwas ergänzt worden. Letzterer fasst den wesentlichen Inhalt beider Angaben zusammen.

Fügt man zu einer Quecksilbercyanid oder -oxycyanidlösung Silbernitrat in 5 procentiger Lösung, so entsteht in beiden Fällen eine mehr oder weniger starke Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak bei der Cyanidlösung sofort verschwindet und eine klare, wasserhelle Flüssigkeit liefert, während bei der Oxycyanid-Fällung, wenn man sie mit der gleichen Menge Ammoniak behandelt, eine Verstärkung des Niederschlages eintritt; der letztere löst sich erst in grossem Ueberschusse von Ammoniak mit deutlicher Opalescenz.

Wobbe gibt von dem Quecksilberoxycyanid folgende Beschreibung: Hydrargyrum oxycyanatum ($HgO . Hg(CN)_2$) bildet ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, das einen schwach gelblichen Stich besitzt und gegen empfindliches Lackmuspapier schwach alkalisch reagirt. Seine Lösung (1 : 20) wird durch Gerbsäure gefällt und von Stannochloridlösung reducirt. Mit Ammoniak gibt sie einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

---

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 147.
[2]) Pharm. Centralhalle **39**, 615.
[3]) Pharm. Centralhalle **39**, 934.

Auf Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak entsteht eine in überschüssigem Ammoniak verschwindende Trübung. Ebenso verhält es sich gegen Kaliumchromat und Ammoniak.

Wird eine 5 procentige Mercurioxycyanidlösung mit 5 procentiger Kaliumjodidlösung tropfenweise versetzt, so färbt sich die Mischung gelb und auf Zusatz von Ammoniak roth, um nach einiger Zeit einen rostbraunen, in Kaliumjodidlösung löslichen Niederschlag abzuscheiden.

Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium scheiden schwarzes Quecksilbersulfid ab.

Auf die von Wobbe gemachten Ausführungen antwortet v. Pieverling[1]) und stellt eine weitere Charakteristik des Quecksilberoxycyanids in Aussicht.

Zur quantitativen Bestimmung von Hydrargyrum oxycyanatum und cyanatum erhitzt Vincent[2]) die Körper mit Natronkalk, wobei das übergehende Quecksilber gesammelt und gewogen wird, während das gleichzeitig auftretende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen wird. Nicht probehaltige Präparate können aus den erhaltenen Zahlen leicht erkannt werden.

---

1) Pharm. Centralhalle **40**, 22.
2) Daselbst **41**, 19.



Eine klinische Methode zur Quecksilberbestimmung im Harn.

Von

Dr. med. Schumacher II und **Dr. phil. W. Jung** in Aachen.

In unseren Veröffentlichungen in den Jahren 1899 und 1900 im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Band 42, 138—148 und in dieser Zeitschrift, Band 39, 12—17 beschrieben wir eine neue, einfache und zuverlässige Methode[1]), quantitativ im Harn und sonstigen organischen Flüssigkeiten den Quecksilbergehalt zu bestimmen. Wir hatten sie ausgearbeitet, um eine Methode zur Verfügung zu haben, die uns gestatten sollte, längere Versuchsreihen über die Ausscheidungsgrösse des Quecksilbers bei Inunctionskuren und so weiter unter den verschiedensten Bedingungen anzustellen. Ausgedehnte kritische Versuche hatten uns damals gezeigt, dass keine der vielen veröffentlichten Quecksilberbestimmungsmethoden geeignet war, unserem Vorhaben zu dienen, weil sie einerseits unzuverlässig und ungenau, andererseits umständlich und nicht genügend einfach sind. Das Verfahren, welches wir damals veröffentlichten, hat sich uns bei vielen Untersuchungen durchaus bewährt und hat uns stets die genauesten Resultate gegeben. Im Laufe unserer vielen Analysen haben sich noch kleine Verbesserungen daran ergeben, die es einfacher gestaltet haben, so dass wir mit unserem Verfahren in einem Tage ungefähr 6 Quecksilberbestimmungen haben machen können. Das abgeänderte Verfahren ist kurz folgendes:

1) Durch ein Versehen wurde damals bei der Drucklegung verabsäumt, Herrn Assistenten L. Schmitz, welcher uns bei der Ausarbeitung der Methode durch Anstellen von Controlversuchen in geschickter und sachgemässer Weise hülfreiche Hand leistete, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen, was wir gerne hiermit nachholen.

1 l Harn wird in einem ungefähr 2 l fassenden Kaliglaskolben auf dem Dampfbad oder auf dem Drahtnetz unter Zusatz von 15 g Kaliumchlorat und 100 cc concentrirter Salzsäure sofort bis zum Kochen erhitzt, dann unter der Wasserleitung abgekühlt und, wenn die Temperatur von etwa 40—50° C. erreicht ist, mit 50—100 cc klarer Zinnchlorürlösung (bereitet durch Auflösen von reinem Zinn in Salzsäure) versetzt. Man überzeugt sich von deren Ueberschuss durch Herausnahme einer kleinen Probe, die man zu etwas Sublimatlösung, welche, wie bekannt, dadurch bis zu grauschwarzem Quecksilber reducirt wird, zugibt. Nach 5 Minuten wird durch einen Trichter mit dichtem Asbestfilter abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen, und der Asbest mit dem aufsitzenden Quecksilber und der geringen Menge organischer Substanz in einen etwa $^1/_4$ l fassenden Kolben unter Nachspülen des Trichters mit etwas Kalilauge gebracht. Man lässt die Kalilauge einige Minuten lösend einwirken, setzt dann einige Körnchen Kaliumchlorat zu, macht mit Salzsäure sauer und erwärmt auf dem Drahtnetz, bis Chlor weggeht, (Kühler kann man weglassen). Dann wird an der Saugpumpe in einen starkwandigen Rundkolben abgesaugt, und die noch warme, klare Lösung mit 10—20 cc Zinnchlorür versetzt. Das ausgeschiedene Quecksilber wird durch ein mit Goldasbest[1]) (körniges Gold ist nicht unbedingt nöthig) versehenes Kaliglasröhrchen, wie l. c. abgebildet, abgesaugt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, dreimal mit Alkohol und dreimal mit Aether nachgewaschen und im trockenen Luftstrom unter sehr schwachem Erwärmen gut getrocknet[2]). Nach dem Wägen des Röhrchens wird wieder im trockenen Luftstrom stark geglüht und dann wieder gewogen. Das weggeglühte Quecksilber kann natürlich in einem besonderen, vorgelegten Röhrchen aufgefangen und qualitativ geprüft werden. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt die vorhandene Quecksilbermenge an.

Die Methode liefert so auf 1—3 Decimilligramm genaue Zahlen und ist bei genauer Ausführung vollkommen verlässlich.

Kritik der bisherigen Methoden.

1. Gewichtsanalytische Methoden.

Nicht lange nach unseren damaligen Veröffentlichungen hat P. Farup unsere Methode geprüft und für gut befunden, sowie sie in etwas ab-

---

[1]) Darstellung s. l. c.
[2]) Anordnung des Apparats dazu l. c.

geänderter Form zu einigen Untersuchungen verwendet. Seine Arbeit darüber ist im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie Band XLIV, S. 272—277 erschienen, und ganz kürzlich hat er wieder im Archiv für Dermatologie und Syphilis, Band LVI, 3. Heft, S. 371 bis 380 (1901) eine anregende Arbeit geliefert, die von der Ausscheidung des Quecksilbers im Harn bei Mercurialbehandlung handelt, und bei welcher seine abgeänderte Methode Anwendung gefunden hat.

Wir können uns mit Farup's Verfahren, abgesehen davon, dass die betreffenden Abänderungen kaum eine Zeitersparniss ergeben, nach unseren mannigfachen Erfahrungen nicht ganz einverstanden erklären. Farup will die Zerstörung der organischen Substanzen vermeiden und das Quecksilber aus dem erwärmten, angesäuerten Harn sofort mit Zinkstaub abscheiden. Nach den von uns angestellten quantitativen Versuchen[1]) ist dies mit der gesammten Quecksilbermenge unmöglich. Die Gesammtmenge des Quecksilbers lässt sich nur dann mit Zinnchlorür oder mit Zinkstaub aus dem angesäuerten Harn abscheiden, wenn dieser vorher eine Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure durchgemacht hat, und so alles Quecksilber in Sublimat verwandelt worden ist, also in eine bestimmte chemische Verbindung, die durch Zinnchlorür sowohl wie durch Zink leicht reducirt wird. Wir betrachten diese Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure gerade als einen wesentlichen Vortheil unseres Verfahrens, und so wird dies auch zum Beispiel von Herrn Geheimrath A. Classen beurtheilt, der in seinem neuen Lehrbuch über »Specielle analytische Methoden« 1901, S. 56 bei einer kritischen Besprechung einiger neuerer Quecksilberbestimmungsmethoden dies ausdrücklich erwähnt. Die von Farup mitgetheilten, vorzüglich stimmenden Beleganalysen beziehen sich aber nicht auf »pathologischen«, Quecksilber enthaltenden Urin, sondern auf solchen normalen, dem ein anorganisches Quecksilbersalz in bestimmter Menge zugesetzt wurde, woraus natürlich Zinkstaub alles Quecksilber leicht an sich bindet. In dem Harn der mit Quecksilber behandelten Personen liegt aber das Quecksilber, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, durchaus nicht nur anorganisch oder derartig organisch gebunden vor, dass aus diesen Verbindungen Zinnchlorür oder Zinkstaub alles Quecksilber frei macht, es müssen vielmehr noch Verbindungsformen existiren, die Quecksilber fester gebunden enthalten, so dass aus ihnen erst nach

1) Siehe S. 481.

der Behandlung mit nascirendem Chlor alles Quecksilber mit Zinnchlorür oder Zinkstaub ausgefällt werden kann.

Auch unser jedesmaliges Ausglühen des Goldasbeströhrchens erscheint uns, trotz der geringen Mehrarbeit, empfehlenswerther als die Abänderung von Farup, der das Röhrchen vorher, ehe er das Quecksilber darauf abfiltrirt, trocknet, wägt und nach dem Filtriren des Quecksilbers wieder trocknet und wägt. Abgesehen davon, dass durch diese Art, nach Farup zu wägen, die wir damals bei Ausarbeitung unserer Methode selbstverständlich auch in erster Linie in Betracht gezogen hatten, der jedesmalige, wünschenswerthe, qualitative Nachweis des weggeglühten Quecksilbers wegfällt, haben wir gefunden, dass doch öfters sehr kleine Asbestfasern mit in das Filtrat gerissen werden, die bei geringen, oft nur wenige Decimilligramme betragenden Quecksilbermengen schon erhebliche Fehler veranlassen können. Wir glauben deshalb, unsere Vorschrift als sicherer und empfehlenswerther bezeichnen zu dürfen.

In unserer früheren Veröffentlichung[1]) hatten wir die von Jolles[2]) angegebene Methode auf Grund genauer Nachprüfung einer abfälligen Kritik unterzogen. Jolles wendet sich nun im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Band **44**, S. 159 (1900)[3]) gegen unsere Ausführungen und bezeichnet als Grund dafür, dass wir nach seiner Methode keine übereinstimmenden Resultate erhalten haben, den dass wir Gold mit nicht genügend grosser Oberfläche verwendet hätten. Gleichzeitig empfiehlt er, das Gold in Form eines galvanischen Ueberzugs zu verwenden. Er gibt damit selbst zu, dass nach seiner früheren Vorschrift, nach welcher »körniges Gold« zur Amalgamation verwendet werden sollte, und die wir auf das genaueste befolgten, keine brauchbaren Ergebnisse zu erzielen waren. Doch selbst, wenn man die Oberfläche des Goldes auch sehr gross nimmt (wir verwendeten, wie l. c. genau beschrieben, zum Beispiel echtes Blattgold, also Gold von einer ganz ausserordentlich grossen Oberfläche) ist nach der Methode von Jolles keine oder keine vollständige Amalgamation zu erzielen.

---

[1]) Archiv. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 138 (1899); diese Zeitschrift **39**. 12.

[2]) Monatshefte f. Chemie **16**, 684—692 (1895); diese Zeitschrift **35**, 636.

[3]) Diese Zeitschrift **39**, 230.

Wir haben uns für diese Frage lebhaft interessirt und haben besonders auch nach dem Erscheinen der neuesten Veröffentlichung von Jolles über die Bestimmung von Quecksilber im Harn[1]) eingehende Versuche darüber angestellt, ob es möglich ist, mit Gold von grosser Oberfläche das durch Zinnchlorür aus seinen Lösungen ausgeschiedene Quecksilber quantitativ aufzunehmen, sind jedoch zu Ergebnissen gekommen, die in vollkommenem Widerspruch zu den Angaben von Jolles stehen und die nur dazu gedient haben, uns in unseren bereits früher l. c. ausgesprochenen Ansichten zu bestärken.

Unsere Versuche wurden folgendermaassen angestellt. Wir stellten uns zuerst Gold mit möglichst grosser Oberfläche her, indem wir Platinblech, am praktischsten in Form von Classen'schen Platin-Elektroden, vergoldeten. Die Vergoldung geschah so, dass wir aus einer reinen, möglichst neutralen Goldchloridlösung mit Ammoniak Knallgold niederschlugen, dieses durch mehrfaches Decantiren gut auswuschen, in überschüssigem Cyankalium lösten, und die Lösung zur Entfernung von Ammoniak längere Zeit kochten. Die fast farblose Goldcyankaliumlösung wurde mit einem sehr schwachen Strom (0,01—0,02 Amp. auf den Quadratcentimeter) unter Verwendung der Platin-Elektrode als Kathode elektrolysirt. Das Gold schied sich sehr schön festhaftend auf der vorher sorgfältig gereinigten, absolut fettfreien Elektrode ab. Wir stellten uns so 3 Goldplatin-Elektroden her, welche 5—6 *cm* Durchmesser besassen, deren Oberfläche also beinahe eben so gross war wie die des Jolles'schen »Platinwellblechs«. Jolles verwendet nämlich ein vergoldetes, sogenanntes »Platinwellblech«, gibt aber an, dass selbstverständlich eben so gut ein vergoldetes Platinblech benutzt werden kann. Wir senkten nun je eine unserer vergoldeten Elektroden in 100 *cc* einer concentrirteren Sublimatlösung (enthaltend etwa 10 *mg* $HgCl_2$) und einer verdünnten Sublimatlösung (enthaltend etwa 2 *mg* $HgCl_2$) ein, um zuerst die Reaction qualitativ zu prüfen. Es wurde genau nach Jolles gearbeitet. Die Lösungen wurden auf etwa 50° erwärmt, die vergoldeten Elektroden eingesenkt, je 30 *cc* der nach Jolles' Angaben bereiteten Zinnchlorürlösung zugesetzt und etwa $^1/_4$ Stunde auf der Temperatur von ungefähr 50° gehalten. Es entstand mit Zinnchlorür in beiden Lösungen sofort eine grauschwarze Trübung von ausgeschiedenem

[1]) Monatshefte f. Chemie **21**, 352—360 (1900); diese Zeitschrift **39**, 230 bis 237 (1900).

Quecksilber, das in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Die Farbe der Goldplatten blieb fast unverändert, nur auf der in die concentrirtere Sublimatlösung eingesenkten, die anfänglich öfters auf- und abbewegt, später auf dem Boden des Becherglases liegen gelassen wurde, hatte sich ein grauschwarzer Niederschlag von Quecksilber abgesetzt, das aber nicht fest haftete, sondern sich zum grössten Theile mit Wasser abspülen, noch leichter mit dem Finger abwischen liess. Eine theilweise Amalgamation schien allerdings nebenher auch eingetreten zu sein. Eine grosse Menge Quecksilber hatte sich jedoch auf dem Boden des Becherglases abgesetzt, ohne von dem Gold aufgenommen worden zu sein, und in beiden Flüssigkeiten waren noch grauschwarze Quecksilbertheilchen suspendirt, welche sich der Amalgamation, auch als vollkommen frisch ausgeglühte Gold-Elektroden längere Zeit und wiederholt eingesenkt wurden, völlig entzogen. Wurde stärker erhitzt, so wurden schliesslich allerdings die Lösungen völlig klar, aber nicht, weil sich etwa alles Quecksilber amalgamirt hatte, sondern weil es sich mit der Zeit in der Hitze verflüchtigte.

Uebereinstimmend hiermit verliefen auch mehrere quantitative Versuche, die wir zum Ueberfluss noch anstellten. Es wurden nach den Angaben von J o l l e s Sublimatlösungen hergestellt und von einer solchen, die in 100 *cc* 4,1008 *mg* enthielt:

I 100 *cc*, II 50 *cc* III 25 *cc* IV 10 *cc* V 5 *cc* VI 2,5 *cc*
= 4,1008 2,0504 1,0252 0,41008 0,20504 0,10252 *mg* $HgCl_2$

abgemessen, alle Lösungen mit destillirtem Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt und der Behandlung mit Zinnchlorür und mit den Gold-Elektroden unterworfen. Nach J o l l e s soll dann, wenn mehr als 0,5741 *mg* $HgCl_2$ vorhanden sind (= 7 *cc* seiner Vergleichslösung, die nebenbei bemerkt nicht 0,5635 *mg* $HgCl_2$, wie er angibt, sondern 0,5741 *mg* $HgCl_2$ enthält), das vergoldete Platinblech 2 bis 3 mal, oder auch noch öfters eingesenkt werden. Diese Vorschrift wurde beobachtet und es wurde demgemäss bei den Lösungen I, II, III und IV entsprechend verfahren. Wie bei den qualitativen Versuchen, so war es uns jedoch auch bei den vorliegenden Lösungen I—IV ganz unmöglich, das Quecksilber durch die Goldplatte quantitativ zu amalgamiren. So oft wir auch die Gold-Elektroden einsenkten, wir konnten stets, auch noch in den Lösungen V und VI, unamalgamirtes Quecksilber feststellen. Die zuerst in Lösung I eingesenkte Gold-Elektrode wurde nun der Behandlung

mit Salpetersäure unterworfen, um das Quecksilber aufzulösen. Es löste sich etwas Quecksilber auf; die Goldplatte wurde dann gut abgespült und nochmals mit Salpetersäure behandelt. Hierdurch wurde eine neue, kleine Menge Quecksilber in Lösung gebracht. Es war uns aber nicht möglich, alles Quecksilber von der Goldplatte aus dem Goldamalgam mit Salpetersäure in Lösung zu bringen, so lange wir auch die Gold-Elektrode mit Salpetersäure behandelten.

Wir müssen darin einen zweiten, wesentlichen Mangel des Jolles-schen Verfahrens erblicken.

Schliesslich wurden noch Colorimeterröhrchen mit entsprechend nach Jolles' Vorschrift bereiteten Quecksilberlösungen von bekanntem Gehalt gefüllt, bis zur Marke mit Schwefelwasserstoffwasser aufgefüllt und die dabei entstehenden Farbenintensitäten mit den Intensitäten, die die Lösungen I, II und V in Colorimetern von genau derselben Beschaffenheit lieferten, verglichen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Lösung I entspricht 4,10 *mg* $HgCl_2$
Gefundener Gehalt 1,00 « «

Unterschied — 3,1 « «

Fehler in Procenten: 75,6 %

Lösung II entspricht 2,05 *mg* $HgCl_2$
Gefundener Gehalt 0,20 « «

Unterschied — 1,85 « «

Fehler in Procenten: 90,3 %

Lösung V entspricht 0,205 *mg* $HgCl_2$
Gefundener Gehalt 0,040 « «

Unterschied — 0,165 « «

Fehler in Procenten: 80,5 %.

Die Quecksilberbestimmungen in den Lösungen IV und VI wurden als unnöthig nicht zu Ende geführt.

Unsere Ergebnisse stehen in schroffem Widerspruch zu den von Jolles erhaltenen Zahlen und ermuthigten uns nicht dazu, die von Jolles angegebene Methode anzuwenden. Es ist ersichtlich, dass auf diese Weise Quecksilber nicht quantitativ aufgenommen und auch später nicht aufgelöst werden kann. Es amalgamirt sich oder haftet mechanisch also stets nur ein Theil des Quecksilbers an dem Gold und

von diesem Theil wird wieder nur ein Bruchtheil von der Salpetersäure aufgelöst.

Trotz der grossen Amalgamirfähigkeit des Goldes, die auch von Oppenheim[1]) besonders betont wird, ist also auch die von Jolles zuletzt angegebene Methode keine quantitative. Oppenheim hat zu seinen Untersuchungen die Methode von Jolles angewendet, allerdings nur zu qualitativen Versuchen. Nur ein einziges Mal hat er danach eine quantitative Bestimmung des Quecksilbers im Speichel ausgeführt. Nach unseren Erfahrungen mit der Methode von Jolles wird der gefundene Gehalt von 0,17 *mg* Quecksilber in 100 *cc* Speichel (1 *g* Trockensubstanz) zu niedrig sein. Auch die qualitativen Versuche dürften unter Berücksichtigung unserer eingehenden kritischen Prüfung der Methode Jolles zum Theil wohl andere Ergebnisse, wie die von Oppenheim gefundenen, liefern. Oppenheim gibt weiter an, dass das mit Zinnchlorür ausgeschiedene Quecksilber sich in »statu nascendi« mit der Goldplatinplatte amalgamirte. Wenn dies der Fall wäre, wären unsere ganzen Untersuchungen über die Aufnahme des Quecksilbers durch die Goldplatinplatte werthlos und unrichtig. Man wird sich durch einen praktischen Versuch leicht davon überzeugen, dass es dem Quecksilber gar nicht gegeben ist, sich mit dem Gold in »statu nascendi« zu amalgamiren. Oppenheim ist weiter noch 2 mal der Irrthum unterlaufen (vielleicht nur ein Druckfehler), die Empfindlichkeitsgrenze der Methode auf 0,000066 *mg* Quecksilber in 100 *cc* Flüssigkeit anzugeben. Ueber diese Zahl siehe später S. 472. Es ist schliesslich nicht richtig, wie dies Oppenheim thut, das colorimetrische Quecksilberbestimmungsverfahren als »die Methode von Jolles« zu bezeichnen. Dasselbe ist vielmehr lange **vor** Jolles aufgefunden worden und den Chemikern längst bekannt. Kunkel und Fessel[2]) haben dasselbe ebenfalls nicht entdeckt, sondern nur angewendet; sie nennen zwar ebenso wie Jolles den Forscher nicht. Näheres darüber siehe S. 471.

Wie wir also die frühere Methode von Jolles leider abfällig beurtheilen mussten, so können wir auch seinem letzten, zur Quecksilberbestimmung angegebenen Verfahren die Brauchbarkeit zu quantitativen

---

[1]) Ueber das Auftreten von Quecksilber im Mundspeichel. Arch. f. Dermatologie u. Syphilis **56**, 340—350 (1901).

[2]) Verhandl. d. physikal. medic. Gesellsch. in Würzburg, N. F, XXXIII, Bd. **1**, S. 7 (1899); diese Zeitschrift **89**, 231.

Analysen nicht zuerkennen, selbst für qualitative Prüfungen scheint es uns wenig geeignet.

Es sind ausser den von Jolles und Farup angegebenen Methoden unter anderen in der letzten Zeit noch Methoden zur Quecksilberbestimmung im Harn veröffentlicht worden von Eschbaum[1]) und von Malkes[2]). Es sei uns gestattet, dieselben ebenfalls kurz zu kritisiren. Die Methode von Eschbaum ist ziemlich umständlich und dabei doch nicht in allen Fällen genau. Ausserdem braucht man zu ihrer Ausführung mindestens 24 Stunden, und selbst dann ist die Amalgamation des Quecksilbers mit dem Kupferdrahtnetz, wie Eschbaum selbst angibt, in verdünnten Lösungen noch nicht beendet. Anstatt 4 *mg* Quecksilber im Liter Flüssigkeit, einer Concentration, wie sie bei luetischen Quecksilberharnen erst nach etwa 30—40 Einreibungen à 5—7 g Unguentum hydrargyri cin. der Regel nach vorkommt, findet Eschbaum 1,4 und 1,7 *mg* Quecksilber. Einen grossen Uebelstand hat das Verfahren auch deshalb, weil sich nach unseren Versuchen fast stets auf dem Kupferdrahtnetz braune, organische Substanz aus dem Harn niederschlägt. Bleibt von dieser trotz der Behandlung mit Natronlauge etwas zurück, so entstehen beim Erhitzen des Kupferdrahtnetzes im Reagensglas übelriechende Dämpfe, welche sich an den Stellen, wo sich das Quecksilber ansetzt, ebenfalls condensiren, zu Täuschungen leicht Veranlassung geben und die spätere Amalgamation mit dem Silberplättchen, die bei reinem Quecksilber einfach zu machen ist, erheblich erschweren.

Einen Vorzug des Eschbaum'schen Verfahrens vor unserer früheren, 1899 und 1900 veröffentlichten Methode können wir also nicht erblicken, zumal da auch Eschbaum die Quecksilbermenge durch directe Wägung, also aus dem Gewichtsunterschied, ermittelt, entsprechend wie wir es vorgeschrieben haben: ein chemisches Verfahren, welches abgesehen davon, dass es bei nicht ganz genauer Ausführung bei geringen Quecksilbermengen zu grösseren Versuchsfehlern Veranlassung geben kann, zu umständlich ist, als dass die Methode, bei welcher es angewandt wird, den Namen einer »klinischen Methode« verdienen dürfte.

Die Methode, welche Malkes l. c. beschreibt, kann nicht eine exacte, quantitative genannt werden. Qualitativ wird sie dagegen an-

---

1) Deutsche medic. Wochenschr. 1900. Nr. 3.
2) Chemiker-Zeitung **24**, 816; diese Zeitschrift **40**, 534.

wendbar sein; die Quecksilbermenge wird sich aber nach ihr nur unvollkommen schätzen lassen, besonders, da es noch sehr die Frage ist, ob sich wirklich sämmtliches vorhandene Quecksilber mit dem Eiweiss als Quecksilberalbuminat niederschlagen lässt, oder ob nicht noch solche lösliche Quecksilberverbindungen vorhanden sind, aus denen mit Albumin das Quecksilber nicht gefällt wird. Für das erstere werden keine Beweise gegeben, und uns erscheint nach unseren Erfahrungen und Versuchen das zweite wahrscheinlicher. Würde man dagegen den Harn zuerst mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandeln, das Chlor wegkochen, fast neutralisiren und dann heiss mit Albumin behandeln, so würde nun natürlich alles Quecksilber aus dem vorhandenen Sublimat mit Eiweiss als Quecksilberalbuminat niedergeschlagen werden. Diesen Niederschlag könnte man dann nach der Methode von Malkes, respective Stukowenkow, weiter behandeln. Aus der Breite des entstehenden Quecksilberjodidringes aber auf die vorhandene Quecksilbermenge zu schliessen, halten wir für keine exacte, quantitativ-analytische Methode. Bei Schätzungen dieser Art sind die grössten Irrthümer wahrscheinlich.

Die von Juliusberg[1]) kurz beschriebene Quecksilberbestimmungsmethode von Hoehnel[2]), welche uns leider im Original nicht vorlag, ist eine verhältnissmässig einfache, liefert aber ebenfalls keine absolut richtigen Zahlen, sondern nur schätzungsweise Ergebnisse, die für genaue quantitative Untersuchungen nicht zu verwenden sind.

Von den übrigen, bisher angewandten Quecksilberbestimmungsmethoden haben wir bereits früher[3]) das Winternitz'sche Verfahren kritisirt; ebenso beurtheilen wir das Verfahren von Ludwig und Zillner[4]). Es ist auch zu umständlich und zu wenig einfach, als dass es zu längeren quantitativen Versuchszwecken angewendet werden könnte. Zu qualitativen Zwecken ist dagegen sowohl dem ursprünglich Ludwig'schen Verfahren, als dessen vielen bekannteren Modificationen, zum Beispiel denjenigen von Fürbringer, Teubner, Paschkis, Fr. Müller, Wolff und Nega, Almén, Schillberg, Brasse, Hoehnel und Anderen der Werth nicht abzusprechen, obschon die von

---

1) Experimentelle Untersuchungen über die Quecksilberresorption bei der Schmierkur. Arch. f. Dermatol. u. Syphilis **56**, 1—24.

2) Der Nachweis des Quecksilbers im Harn. Pharm. Zeitung 1900, No. 13, S. 126.

3) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 138; diese Zeitschrift **89**, 12.

4) Diese Zeitschrift **80**, 258.

uns noch zu beschreibende, neue Ausarbeitung viel einfacher und sicherer sein dürfte. Denn, wie auch Oppenheim l. c. richtig bemerkt, können besonders minder Geübte leicht einen schwachen Anflug von Jod mit einem Quecksilberjodidanflug in dem Glasröhrchen verwechseln.

2. Maassanalytische Methoden.

Ausser der gewichtsanalytischen Ermittelung der betreffenden Quecksilbermengen käme in Betracht ihre maassanalytische Bestimmung. Es sind in neuerer Zeit mehrere solcher Methoden vorgeschlagen worden, so eine von Andrea Archetti[1]), die auf der bekannten Reaction zwischen Sublimatlösung und Ammoniakflüssigkeit beruht, und wobei Phenolphtaleïn als Indicator benutzt wird. Ausserdem hat Martin Lehmann[2]) ein Verfahren angegeben, welches von Utz[3]) modificirt worden ist und das auf der Ausfällung des Quecksilbers aus Quecksilbersalzlösungen als Oxyd mittelst Kalilauge (bei Utz unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd als metallisches Quecksilber) und auf Zurücktitriren des überschüssigen Alkalis mit $^1/_{100}$ Normal-Salzsäure, unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indicator, beruht. Beide Verfahren sind empfehlenswerth, besonders das von Utz ist sehr einfach und genau und auch zur Bestimmung verhältnissmässig kleiner Quecksilbermengen geeignet. Um jedoch wenige Decimilligramme von Quecksilber quantitativ mit Sicherheit zu bestimmen, wie es häufig bei Bestimmungen im Urin vorkommt und von grösstem Interesse ist, dafür sind diese maassanalytischen Methoden ebensowenig wie die gewichtsanalytischen geeignet.

3. Colorimetrische Methoden.

Wir haben deshalb bei unserer neuen Methode ein anderes, einzig dazu geeignetes, nämlich das colorimetrische, ursprünglich von Vignou[4]) angegebene Princip benutzt, wie es ähnlich auch Jolles in seiner neuesten Veröffentlichung l. c. gethan hat. Vignou[5]) hat zuerst angegeben, dass man den Quecksilbergehalt in sehr verdünnten Salzlösungen colorimetrisch nach der Intensität der braunen Färbung be-

---

1) Bullet. farmac. chimico S. 765. Ref. Pharm. Zeitung. 46. Jahrg. No. 1,
2) Pharm. Zeitung 1900, S. 209.
3) Pharm. Zeitung 1900, S. 626.
4) Comptes rendus **116**, 584 (1893) und Comptes rendus **128**, 613—615.
5) Comptes rendus **116**, 584.

stimmen kann, die nach Zusatz von Schwefelwasserstoff zu den Quecksilbersalzlösungen durch Bildung von Schwefelquecksilber entsteht, das unter gewissen Bedingungen gelöst bleibt. Er hat durch eingehende Versuche dann bewiesen, dass die Farbe sich im Verhältniss zum Gehalt an Schwefelquecksilber ändert, und hat als Grenze des deutlichen Erkennens einer Färbung den Gehalt von $\frac{1}{240000}$ *g* $HgCl_2$ in 1 *cc* Lösung festgestellt, das ist also ein Gehalt von 0,42 *mg* $HgCl_2$ in 100 *cc* Lösung; auf metallisches Quecksilber umgerechnet sind dies 0,31 *mg* Quecksilber. Vignou hat seine Methode zur Quecksilberbestimmung im Wein angewendet, der einen Schwermetallgehalt (Quecksilber und Kupfer) dann aufweisen kann, wenn die Weinstöcke und Weintrauben zur Bekämpfung von Krankheiten und Vernichtung der Schädlinge des Weinstocks mit Lösungen von Quecksilber- und Kupfersalzen bespritzt worden sind. Wenn er den Wein von 1 *l* auf 200 *cc* concentrirte, so konnte er, wie er schreibt, noch 0,66 *mg* Quecksilber pro Liter Wein nachweisen. Diese Zahl hat Jolles in seiner Veröffentlichung als Empfindlichkeitsgrenze der Schwefelquecksilberreaction angegeben, indem er als solche 0,066 *mg* Hg in 100 *cc* Lösung bezeichnet. Nach unseren Versuchen gibt, entgegen Jolles, diese geringe Quecksilbermenge keine deutlich erkennbare Färbung mehr. Dagegen ist es sehr gut möglich, einen Gehalt von 0,66 *mg* Hg in 1 *l* Wein sowohl nach Vignou, besonders wenn er den Wein auf $^1/_5$ seines Volumens eindampft, als auch nach unserer neuesten Methode auch ohne jedes Eindampfen quantitativ zu bestimmen. Mit der Empfindlichkeitsgrenze der Schwefelquecksilberreaction hat dies aber nichts zu thun. Wir haben dieselbe vollkommen übereinstimmend mit Vignou gefunden, so dass also ein Gehalt von 0,42 *mg* $HgCl_2 = 0{,}31$ *mg* Hg in 100 *cc* Lösung diejenige Menge bezeichnet, welche noch eine deutlich erkennbare Färbung gibt. Vignou[1]) fällt das Quecksilber im Wein mit Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber, löst dieses nach dem Abfiltriren in Königswasser, neutralisirt fast mit Ammoniak und füllt auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser und Schwefelwasserstoff auf. Er vergleicht dann die entstehende Färbung mit Colorimetern, welche Sublimatlösungen von bekanntem Gehalt enthalten. die mit Schwefelwasserstoffwasser bis zu einem bestimmten Volumen versetzt sind.

---

[1]) Comptes rendus **128**, 613—615; Vignou und Barrillot.

Diese Methode ist sehr schön und einfach, und man kann sie ohne Zweifel auch für die Ermittelung des Quecksilbergehalts im Urin direct gebrauchen. Hierbei kommt aber als erschwerend, oder vielmehr als hindernd in Betracht, dass bei dem Harn zuerst eine Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure nothwendig ist, dass es ferner unmöglich ist, wenigstens ohne erheblichen Quecksilberverlust, das Chlor vor der Schwefelwasserstofffällung vollständig wieder zu entfernen, dass in Folge dessen der Schwefelwasserstoff zu einem grossen Theil unter Schwefelabscheidung zersetzt wird, der das Schwefelquecksilber zum Theil umhüllt und später der lösenden Einwirkung des Königswassers entzieht, dass aber vor Allem die nothwendige Filtration zur Trennung des ausgeschiedenen Schwefelquecksilbers vom Harn eine umständliche und unangenehme Operation ist. Zur directen Anwendung auf Harn ist die Methode Vignou also nicht als praktisch zu empfehlen.

Kunkel und Fessel[1]) haben zur Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft ebenfalls das colorimetrische Princip gebraucht. Sie haben das Quecksilber in Quecksilberjodid übergeführt, dieses in Jodkalium gelöst. mit Kalilauge und Schwefelwasserstoff versetzt und die entstehende Braunfärbung mit alkalisch gemachter Sublimatlösung, die mit Schwefelwasserstoff braun gefärbt worden war, verglichen. Sie geben an, dass Sublimat bei nachträglicher Alkalisirung genau gleich starke Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff gibt, wie eine entsprechend gleich viel Quecksilber enthaltende Lösung von Quecksilderjodid in Jodkalium.

In Bezug auf die Intensität der Braunfärbungen der verdünnten Sublimatlösungen mit Schwefelwasserstoff haben wir folgendes gefunden.

In saurer Lösung sind die Färbungsunterschiede weitaus am deutlichsten und grössten. Eine entsprechende ammoniakalische Lösung ergibt eine fast genau eben so starke, ebenfalls gelbbraune Färbung wie eine saure Lösung. Lösungen, die mit Kalilauge oder Natronlauge alkalisch gemacht worden sind, ergeben lange nicht so intensive und in der Nuance hellere, mehr gelbe Färbungen wie saure Lösungen. Lösungen von Quecksilberjodid in Jodkalium, die alkalisch gemacht worden sind, ergeben ebenso hellere Färbungen. Zu deutlichen Färbungsunterschieden braucht man aber in diesen alkalischen Lösungen bedeutend grössere Mengen Quecksilbersalz als in sauren Lösungen.

---

[1]) Verhandl. d. physikal. med. Gesellsch. in Würzburg, N. F., XXXIII., Bd. I, S. 7; diese Zeitschrift **39**, 231.

Bei der Ausarbeitung einer schnellen, klinischen Quecksilberbestimmungsmethode kommen zwei Hauptpunkte in Betracht:

I. Das Quecksilber quantitativ aus dem Harn in einfacher und rascher Weise abzuscheiden, und

II. das abgeschiedene Quecksilber in einfacher Form zu bestimmen.

4. Elektrolytische Methode.

Die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers aus dem Harn (empfohlen von Schneider), worüber wir auch einige Versuche anstellten, verwarfen wir bald als zu umständlich und zeitraubend. Ihrer allgemeinen Einführung steht, abgesehen davon, auch schon im Wege, dass nicht in jedem Laboratorium der Chemiker oder der Mediciner elektrischen Strom zur Verfügung hat. Die Abscheidung mit Zinnchlorür nach unserer früheren Methode ist quantitativ und geht sehr rasch vor sich, umständlich ist daran aber die nachfolgende Filtration durch das Asbestfilter.

5. Amalgamations-Methode.

So blieb uns nur übrig, auf eine der Amalgamations-Methoden zurückzugreifen. Wenn die Jolles'sche Methode wirklich sich als gut bewährt hätte, so wäre es am einfachsten, diese anzuwenden. Eingehende Versuche, die oben ausführlich dargelegt worden sind, haben uns jedoch von der Unbrauchbarkeit derselben überzeugt.

Vorstudien für die neue Methode.

Wir haben weiter nachgeprüft, welche Methoden am besten gegeeignet sind zur raschen und vollständigen Amalgamation des gelösten Quecksilbers, und haben gefunden, dass sowohl Kupfer (in Form von dünnen Blechstreifen, längeren Spänen oder Feilspänen) als auch Zink (in Form von Zinkstaub oder geraspeltem Zink) hervorragend geeignet sind, rasch und quantitativ, trotzdem dies in der Litteratur mehrfach bestritten worden ist, alles Quecksilber aus seinen wässerigen Lösungen aufzunehmen. Wir haben so zum Beispiel

gefunden anstatt . . .	4,1 *mg*	6,15 *mg*	12,3 *mg* $HgCl_2$	im Liter destillirten Wassers.
amalgamirt mit Kupferspänen	3,6 *mg*	5,6 *mg*	12,0 *mg* $HgCl_2$	
amalgamirt mit Zink (geraspelt)	3,9 *mg*	6,3 *mg*	12.2 *mg* $HgCl_2$	

Die Amalgamationsdauer betrug jedesmal 12 Stunden. Anfangs wurde 1 Stunde auf 60—70° erwärmt und öfters umgeschüttelt. Zugesetzt wurden je 100 *cc* concentrirte Salzsäure und entweder je 15 *g* Kupfer oder je 15 *g* Zink. Das amalgamirte Kupfer wurde in Königswasser gelöst, die Säure grösstentheils durch Abdampfen entfernt, und die Lösung mit Zinnchlorür gefällt. Das amalgamirte Zink wurde in Salzsäure mit Kaliumchlorat gelöst, das Chlor grösstentheils durch Erhitzen entfernt, und die Lösung ebenfalls durch Zinnchlorür gefällt. Das gefällte Quecksilber wurde nach unserem früher veröffentlichten Verfahren (Filtration durch ein Amalgamirfiltrirröhrchen auf Goldasbest und Wegglühen des gewogenen Quecksilbers) bestimmt. Ehe wir das geraspelte Zink benutzten, hatten wir Versuche darüber angestellt, ob vielleicht eine Aluminiumzinklegirung, die nicht so spröde wie reines Zink ist und die sich deshalb zu längeren Spänen verarbeiten lässt, zur Amalgamation verwendet werden könnte. Wir verwendeten Legirungen vom Gehalte

30 % Zink plus 70 % Aluminium
40 « « « 60 « «
50 « « « 50 « «

die uns Herr Sturm, Assistent am elektrotechnischen Institut der Aachener technischen Hochschule, in bereitwilligster Weise zur Verfügung stellte, konnten aber damit keine brauchbaren Ergebnisse erzielen. Das Quecksilber wurde zwar reducirt, amalgamirte sich jedoch nur theilweise mit der überschüssigen Legirung, wohl in Folge der geringen Amalgamationsfähigkeit des Aluminiums. Mit reinem Aluminium hatten die Versuche in Folge dessen noch weniger Erfolg.

Es wurde noch folgender Versuch angestellt, bei dem uns Herr Assistent Fischer an dem chemischen Laboratorium der Hochschule in dankenswerther Weise unterstützte.

In eine angesäuerte, schwach erwärmte Sublimatlösung, die in 200 *cc* 7,3 *mg* Sublimat enthielt, wurde eine vergoldete Platin-Elektrode gebracht und mit dieser eine dünne Stange chemisch reinen Zinks längere Zeit in Berührung gelassen. Es bildet sich sofort ein elektrischer Strom, welcher in Folge der grossen Potentialdifferenz der beiden Metalle und des grossen Lösungsdruckes des Zinks relativ stark ist. Es schlug sich dann auch sofort Quecksilber sichtbar auf dem Gold unter Bildung von hellem Goldamalgam nieder, und als nach 6 Stunden die Lösung auf Quecksilber untersucht wurde, liess sich kein Queck-

silber mehr darin nachweisen. Das Quecksilber war also mit dem Gold vollständig amalgamirt, liess sich aber durch Salpetersäure nur unvollkommen auflösen, so dass hieran die Verwerthung dieses Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers scheitern musste.

Wir entschieden uns schliesslich für die Verwendung von Zink zur Amalgamation des Quecksilbers, wie es ursprünglich von Ludwig empfohlen wurde, erstens, weil wir damit eine einfache Abscheidung des Quecksilbers vornehmen konnten, und zweitens, weil wir gerade bei Verwendung von Zink das colorimetrische Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers anschliessen konnten, indem wir das amalgamirte Zink in Salzsäure und Kaliumchlorat lösten, das Chlor entfernten und zu der Lösung nun Schwefelwasserstoff setzten. Schwefelwasserstoff fällt bekanntlich aus mineralsauren Lösungen kein Zink aus, während Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt wird oder im Anfang bei Gegenwart nicht zu grosser Mengen Quecksilber unter Braunfärbung der Flüssigkeit in Lösung bleibt.

Zu diesem Vorhaben war aber die unumgängliche Bedingung die Verwendung von ganz reinem Zink, wenigstens durfte es keine Metalle enthalten, die in Lösung mit Schwefelwasserstoff eine Färbung ergeben. Die Beschaffung dieses reinen Zinks in geeigneter Form machte uns anfangs erhebliche Schwierigkeiten. Zinkstäbchen, die uns ganz rein zur Verfügung standen, brauchten zur völligen Herausnahme des Quecksilbers zu lange Zeit in Folge ihrer verhältnissmässig kleinen Oberfläche. Zinkstaub war nicht chemisch rein zu erhalten. Auch der reinste gab in salzsaurer Lösung stets eine Braunfärbung mit Schwefelwasserstoff. Am geeignetsten wären lange Zinkspäne gewesen; sie können jedoch nicht aus reinem Zink hergestellt werden, da dies zu spröde ist.

Endlich fanden wir ein sehr geeignetes Material in dem chemisch reinen Zincum raspatum von E. Merck in Darmstadt, das bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat, nach Wegnahme des Chlors durch Erhitzen, mit Schwefelwasserstoff auch nicht die geringste Spur einer Färbung gab. Der Preis ist niedrig, so dass er für eine Analyse bei den geringen Mengen, die dazu nöthig sind, kaum in Betracht kommt. Dieses Zincum raspatum amalgamirt sich sehr rasch mit dem vorhandenen Quecksilber, das zum weitaus grössten Theil schon nach etwa 1 Stunde, nach etwa 2 Stunden aber gänzlich, quantitativ aufgenommen ist, und es eignet sich auch deshalb sehr gut, weil bei

seiner Verwendung jede Filtration ausgeschlossen ist. Die quecksilberfreie Lösung wird einfach abgegossen, wobei keine Spur von Zinkamalgam verloren geht, da es vollständig auf dem Boden liegen bleibt. In demselben Kolben kann man die Auflösung des Zinkamalgams mit Salzsäure und Kaliumchlorat in der Wärme vornehmen. Löst man nur das Zink mit Salzsäure in mässiger Wärme oder am besten bei gewöhnlicher Temperatur auf, so bleibt das Quecksilber, zu einem oder mehreren kleinen Kügelchen vereinigt, zurück. Diese können mit Kaliumchlorat leicht in Lösung gebracht werden; einfacher ist es, gleich von vorn herein das amalgamirte Zink mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu behandeln.

Eine Schwierigkeit bereitete uns noch die Wegnahme, besser das Unschädlichmachen des Chlors, das durch Erhitzen ohne Quecksilberverluste nicht vollständig aus der Zink-Quecksilberlösung entfernt werden kann. Lässt man es aber darin, so kann man die colorimetrische Bestimmung nicht ausführen, da das Chlor sofort den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Der ausgeschiedene Schwefel verdeckt und verändert jedoch die Schwefelquecksilberfärbung völlig, so dass jede Vergleichung ausgeschlossen ist. Leitet man Kohlensäure, zum Beispiel aus einem Kipp'schen Apparat, in die erwärmte Lösung, so lässt sich das Chlor fast vollkommen verdrängen, wenigstens so weit, dass es beim nachherigen Vergleiche kaum noch störend wirkt. Anstatt Kohlensäure einzuleiten, kann man auch Natriumbicarbonat in kleinen Mengen, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt, in diese hineinbringen. Die entwickelte Kohlensäure treibt das Chlor zum grössten Theile aus. Unterschwefligsaure und schwefligsaure Salze sind ungeeignet, weil sie mit Chlor Schwefel ausscheiden. Geprüft wurden weiter noch unterphosphorigsaure und phosphorigsaure Salze und die freien Säuren. Die unterphosphorige Säure nimmt rasch, besonders in mässiger Wärme, alles Chlor weg und wird dadurch theilweise zu Phosphorsäure oxydirt; da aber stets ein Ueberschuss davon nöthig ist — denn man kennt ja die wegzunehmende Chlormenge nicht genau —, so reducirt dieser Ueberschuss auch langsam die verdünnte Sublimatlösung zu metallischem Quecksilber. Schwefelwasserstoff gibt also später keine oder nur noch eine verschwindende Reaction. Aehnlich wirkt, wie wir uns durch mehrere Versuche überzeugt haben, die phosphorige Säure, nur langsamer und nicht so energisch. Oxalsäure ist nicht zu gebrauchen, ebenso nicht Wasser-

stoffsuperoxyd und Formaldehyd, weder in sauren noch in alkalischen Lösungen, wie unsere Versuche ergaben. Formaldehyd wirkt in sauren Lösungen nicht, in alkalischen Lösungen reducirt es aber nach Wegnahme des Chlors auch noch rasch die Sublimatlösung. Aehnlich wirkt Wasserstoffsuperoxyd. Arbeitet man mit Wasserstoffsuperoxyd so, dass es zu der erhitzten sauren Lösung gesetzt wird, die dann in der Wärme alkalisch und gleich wieder sauer gemacht wird, so wird das Chlor fast ganz weggenommen, das Sublimat jedoch, dessen Reduction mehr Zeit erfordert, unverändert in Lösung gehalten. Mit Schwefelwasserstoff entsteht dann in der Lösung eine Färbung, die einige Minuten gut vergleichbar ist, später aber durch Schwefelabscheidung undeutlich wird.

Am besten hat sich uns zur Wegnahme des Chlors Alkohol bewährt. Bei seiner Verwendung fällt auch die Last weg, die stark saure Lösung alkalisch zu machen. Der Alkohol wird zu der noch heissen, chlorhaltigen Lösung gesetzt, damit etwa 1 Minute aufgekocht, und dann wird sofort der Lösung nach dem Erkalten Schwefelwasserstoff zugesetzt. Es scheidet sich keine Spur von Schwefel aus, erst nach längerer Zeit (1—2 Stunden) wird der Schwefelwasserstoff durch die saure Lösung, besonders im hellen Lichte zersetzt. Da die Vergleichung aber am besten schon nach 10 Minuten vorgenommen wird, so ist diese nachträgliche Zersetzung ohne jede Bedeutung.

Der Vergleich der Sublimatlösung, deren Quecksilbergehalt bestimmt werden soll, mit den Colorimetern, wird so vorgenommen, dass diese mit Marke versehenen Colorimeter in bestimmter Anzahl (6 bis 10 Stück) mit verschiedenen Mengen einer bekannten Sublimatlösung unter Zusatz von Wasser, Salzsäure und Schwefelwasserstoff bis zur Marke aufgefüllt und, gut umgeschüttelt, nach 10 Minuten vor einer weissen Glasplatte mit der zu untersuchenden Lösung, die sich in einem Colorimeter von genau derselben Grösse befindet, verglichen werden. Es ist nothwendig, 10 Minuten mit dem Vergleichen zu warten, da im Anfang, besonders wenn viel freie Säure vorhanden ist, die Färbungen heller gelb sind und erst nach einigen Minuten die charakteristische gelbbraune Farbe erreichen, die dann, je nach der Concentration, eine grössere oder kleinere Anzahl von Stunden gleichmässig bestehen bleibt. Nach 3—4 Stunden scheidet sich aus Lösungen, die mehr als etwa 2,5 *dmg* $HgCl_2$ in 10 *cc* enthalten, schon Schwefelquecksilber ab, aus verdünnteren Lösungen entsprechend langsamer; für eine Lösung, die nur 0,4 *dmg* in 10 *cc* enthält, sind etwa 12 Stunden erforderlich,

bis sich kleine, schwarzbraune Flöckchen von Schwefelquecksilber daraus abgesetzt haben. Daneben tritt meistens, wie schon erwähnt, eine geringe Schwefelausscheidung ein.

Einen wesentlichen Vortheil und eine grosse Vereinfachung und Zeitersparniss haben wir dadurch erzielt, dass wir anstatt der jedes Mal frisch zu bereitenden Sublimatvergleichslösungen Lösungen von Farbstoffen von gleicher Nuance wie die Schwefelquecksilberfärbung zum Vergleich verwenden. Wenn sich auch die Farbstoffe, die wir bis jetzt verwendet haben, in Lösung nicht unbegrenzt halten, so können ihre Lösungen doch, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden, 6—8 Wochen gut zum Vergleich verwendet werden. Dann allerdings müssen sie von Neuem mit Schwefelquecksilberlösungen von bestimmtem Gehalt verglichen und ihre Nuancen und Intensitäten, wenn nöthig, wieder eingestellt werden. Die Auswahl von geeigneten Farbstoffen verdanken wir den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Höchst a. M. Am geeignetsten hat sich bis jetzt eine Zusammenstellung der Farbstoffe: Janusschwarz, Janusbraun und Janusgelb erwiesen, mit deren Lösungen in Wasser alle Intensitäten der Schwefelquecksilberlösungen in genau derselben Nuance leicht zu bereiten sind. Man stellt sich starke Lösungen der drei Farbstoffe in Wasser getrennt her, nimmt von jeder Lösung einen Theil, mischt dieselben, verdünnt mit Wasser und setzt von der einen oder der anderen Farbstofflösung so lange zu, bis die gewünschte Intensität und Nuance erreicht ist. Dieses qualitative und empirische Verfahren führt rascher zum Ziele und ist genauer, als wenn man genau abgewogene, vorher ausprobirte Mengen der drei Farbstoffe in einem bestimmten Quantum Wasser löst, um eine einer gewissen Menge gelösten Schwefelquecksilbers entsprechende Färbung zu erhalten. Bei letzterer Methode trifft man trotz sorgfältigen Arbeitens fast nie genau die Färbung, die man haben will. Man kann sich am besten auch eine Farbstoffcombinationslösung bereiten, die einer bestimmten, concentrirteren Schwefelquecksilberfärbung entspricht, und diese dann zur Herstellung der verdünnteren Lösungen entsprechend verdünnen. Wir bemerken. dass wir noch Versuche im Gange haben, um Farbstoffe zu finden, die beim längeren Stehen nicht bleichen und so auch nach langer Zeit noch als Colorimeterflüssigkeiten gut brauchbar sind. Wir wollen dazu Farbstoffe unter Ausschluss von jeder Spur Wasser in geeigneten Lösungsmitteln auflösen und hoffen

sicher, auf diese Weise Lösungen zu erzielen, deren Haltbarkeit möglichst unbegrenzt ist.

Die Sublimatlösungen, welche wir verwendeten, hatten folgende Stärke:

Lösung I enthielt in 100 *cc* 41,008 *mg* $HgCl_2$
« II « « 100 « 4,1008 « «

Lösung I wurde durch Verdünnen einer concentrirteren Sublimatlösung von bekanntem Gehalt hergestellt.

Zum Vergleich der Schwefelquecksilberfärbungen wurden von der Lösung II

cc:	1	2	3	4	5	
enth.	0,41	0,82	1,23	1,64	2,05	*dmg* $HgCl_2$
«	0,30	0,61	0,91	1.21	1,51	« Hg auf je 10 *cc*

cc:	6	7	8	9	
enth.:	2,46	2,87	3.28	3,69	*dmg* $HgCl_2$
«	1,82	2,12	2,42	2,72	« Hg auf je 10 *cc*

mit Wasser, einigen Tropfen Salzsäure und je 1 *cc* frischen Schwefelwasserstoffwassers aufgefüllt, leicht umgeschüttelt und die Färbungen nach 10 Minuten verglichen oder danach die betreffenden Farbstofflösungen rasch hergestellt. Das Colorimeter, das in 10 *cc* 0,41 *dmg* $HgCl_2$ = 0,30 *dmg* Hg enthielt, zeigte beim Vergleich mit reinem Wasser eben noch eine deutlich erkennbare Gelbbraunfärbung. Wenn man nach unserer Methode arbeitet, so kann man also einen Gehalt von 4,1 *dmg* $HgCl_2$ = 0,30 *dmg* Hg im Liter Flüssigkeit noch völlig genau und sofort bestimmen.

Hat man verdünntere Lösungen, so muss man entsprechend mehr als 1 *l* in Arbeit nehmen, das Quantum durch Eindampfen auf dem Wasserbad concentriren, bis im Minimum ein Gehalt von 0,30 *dmg* Hg im Liter erreicht ist, und kann dann unser Verfahren direct benutzen. Es empfiehlt sich das Eindampfen auch deshalb, weil das geraspelte Zink aus concentrirteren Quecksilbersalzlösungen das Metall rascher und auch vollständiger aufnimmt, als aus allzusehr verdünnten Lösungen.

Die Brauchbarkeit und absolute Genauigkeit unserer Methode für verdünnte Sublimatlösungen geht aus folgenden Beleganalysen hervor:

Zugesetzt zu je 1 *l* destillirten Wassers:

	10	20	25	25	50	50	100	100 *cc* Lösung II (S. 480)
=	4,1	8,2	10,25	10,25	20,5	20,5	41	41 *dmg* $HgCl_2$
=	3	6,1	7,5	7,5	15,1	15,1	30,3	30,3 *dmg* Hg.
Wiedergefunden:								
	3,2	6,1	8,3	8,4	13,6	15,1	30,2	29,2 *dmg* Hg.

Dass der Harn mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt werden muss, ehe man mit Zink das Quecksilber daraus quantitativ aufnehmen kann, zeigen folgende Resultate: Eine Probe »pathologischer« Harn, der nach zwei Analysen nach unserer früheren Zinnchlorürmethode im Mittel 30 *dmg* Hg im Liter enthielt, lieferte nach unserer neuesten Methode:

Nach der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure einen Gehalt von

1) 31,16 *dmg* $HgCl_2$
2) 29,52 « «
im Mittel 30,34 « « im Liter,

während derselbe Harn, direct mit Zink und Salzsäure behandelt nur

1) 22,46 *dmg* $HgCl_2$
2) 20,50 « «
im Mittel 21,48 « « im Liter

ergab.

Eine andere Harnprobe ergab einen Gehalt: mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt

1) 32,8 *dmg* $HgCl_2$
2) 32,0 « «
im Mitttel 32,4 « « im Liter,

ohne Kaliumchlorat und Salzsäure dagegen nur

1) 16,4 *dmg* $HgCl_2$
2) 14,8 « «
im Mittel 15,6 « « im Liter.

In den vom Zink abgegossenen Flüssigkeiten konnten im letzteren Falle:

in 1. nach der Behandlung mit Chlor noch 8,2 *dmg* $HgCl_2$
in 2. « « « « « « 13,94 « «

bestimmt werden, so dass sich also der Gesammtgehalt für 1) auf 24,6,

für 2) auf 28,74 *dmg* $HgCl_2$ stellt, im Mittel also 26,67 *dmg* $HgCl_2$. Die hier bei 2 Behandlungen des Urins mit Zink gefundene, etwas geringere Quecksilbermenge dürfte leicht daraus zu erklären sein, dass sich kleine Mengen Quecksilber bei dem doppelten, lang andauernden Erhitzen verflüchtigen mussten.

Ausführung unserer neuen colorimetrischen Methode.

Unsere Methode ist in folgender Form bei Harn und, vorkommenden Falls, für andere organische Flüssigkeiten auszuführen.

Im Allgemeinen werden 500 *cc* Harn in Arbeit genommen. Bekommt man später mit Schwefelwasserstoff keine oder fast keine Färbung, so ist also kein Quecksilber oder weniger als 8,2 *dmg* $HgCl_2$ = 6,1 *dmg* Hg im Liter Urin enthalten. Man nimmt in diesem Falle dann 1 *l* Harn in Arbeit oder dampft ein noch grösseres Quantum auf dem Wasserbad, wenn nöthig unter Zusatz einiger Gramm Chlornatrium, das nach Lehmann und Utz l. c. die Verflüchtigung von Sublimat fast unmöglich machen soll, entsprechend ein. Zu den 500 *cc* Harn setzt man 50 *cc* concentrirte Salzsäure und etwa 5 *g* Kaliumchlorat und erhitzt in einem Erlenmeyerkolben von circa 1 *l* Inhalt, bis die Flüssigkeit kocht. Der Harn wird dann flüssiger und durch das Chlor hellgelbgrün gefärbt. Man lässt auf etwa 80° abkühlen und setzt ohne Verzug zu der heissen Flüssigkeit circa 12 *g* Zincum raspatum (von E. Merck, chemisch rein und vorher geprüft). Wenn die erste stürmische Einwirkung vorüber ist, setzt man noch weitere 3 *g* Zincum raspatum zu und sieht nun bald die helle Farbe des Urins wieder dunkler werden und sich der ursprünglichen wieder nähern. Man lässt nun, etwaigen Falls unter zeitweiligem Umschütteln, zwei Stunden stehen. Der sich reichlich entwickelnde Wasserstoff hält die Flüssigkeit so in Bewegung, dass alle Theile derselben mit dem am Boden liegenden, oder oft auch durch den Wasserstoff zum Theil auf die Oberfläche getragenen Zink in Berührung kommen, das auf diese Weise rasch alles Quecksilber aufnimmt, so dass sogar das Umschütteln nicht einmal unbedingt nothwendig ist. Nach zwei Stunden (wenn es nicht auf 2 bis 4 *dmg* Hg ankommt, schon nach $^1/_2$—1 Stunde) giesst man die überstehende Flüssigkeit ab. Befinden sich noch Zinktheilchen an der Oberfläche, so schüttelt man vor dem Abgiessen um, wodurch dieselben von dem anhaftenden Wasserstoff befreit werden und sich auf den Boden des Kolbens absetzen. Man wäscht zweimal durch Decantiren mit

Leitungswasser aus, setzt dann etwas verdünnte Kalilauge zu, lässt damit einige Minuten stehen, verdünnt mit Wasser, giesst ab und wäscht noch zweimal mit Wasser nach. Das zurückbleibende Zinkamalgam mit dem überschüssigen Zink übergiesst man nun mit etwa 50 *cc* verdünnter Salzsäure, setzt etwas Kaliumchlorat zu, achtet darauf, dass die entstehende Reaction nicht zu heftig wird, und überlässt nun den Kolben, unter den man eine ganz kleine Flamme stellen kann, unter einem gut ziehenden Abzug sich selbst, bis alles gelöst ist. Von Zeit zu Zeit kann man etwas Kaliumchlorat zufügen, um sicher immer Chlor im Ueberschuss zu haben. Man bewirkt so eine raschere Lösung und sorgt dafür, dass sich kein metallisches Quecksilber verflüchtigen kann. Zum Schluss erhitzt man stärker, setzt einige Siedesteinchen aus porösem Thon zu, um das Chlor besser weg zu treiben, kocht auf und überzeugt sich durch Zusatz von ein wenig Salzsäure, das alles Kaliumchlorat zerstört ist. Man lässt wieder auf etwa 70—80° abkühlen, setzt dann etwa 5 *cc* Alkohol zu, kocht damit wieder auf, kühlt unter der Wasserleitung ab und füllt die entfärbte Lösung in ein 100 *cc*-Kölbchen ein. Man setzt Wasser zu, dann einige Cubikcentimeter Schwefelwasserstoffwasser bis zur Marke, schüttelt um und bekommt hier bei Anwesenheit von Quecksilber eine deutlich gelbe bis gelbbraune Färbung. Sehr geringe Färbungen werden am besten sichtbar, wenn man das Kölbchen auf ein Stück weisses Papier stellt. Zur quantitativen Bestimmung füllt man 10 *cc* der Lösung in eine Colorimeterröhre und vergleicht die Intensität mit entsprechenden, frisch bereiteten Sublimatvergleichslösungen oder mit den vorräthigen Farbstofflösungen, multiplicirt (bei Anwendung von 500 *cc* Harn) die gefundene Zahl mit 20 und hat so den Gesammtgehalt an Quecksilber in 1 *l* der vorliegenden Harnprobe gefunden.

Weitere Beleganalysen.

1. Quecksilberfreier, normaler Harn, dem zu je 1 *l* zugesetzt waren:

	20	50	100 *cc* $HgCl_2$ Lösung II (S. 480)
=	6,1	15,1	30,3 *dmg* Hg
gefunden	4,5	13,6	30,3 » »

2. »Pathologischer« Harn von den mit Quecksilber behandelten Kranken, worin nach der Zinnchlorürmethode gefunden waren:
   a) 24 *dmg*, b) 20 *dmg*, c) 24 *dmg* Hg im Liter,
   im Mittel 22,7 *dmg* Hg.

Vier Analysen nach der colorimetrischen Methode lieferten folgende Resultate:

a) 21,2 *dmg*, b) 24,2 *dmg*, c) 22,7 *dmg*, d) 21,2 *dmg* Hg im Liter, im Mittel 22,7 *dmg* Hg.

3. »Pathologische« Harnproben von den mit Quecksilber behandelten Kranken:

Probe	A	B	C	D	E	F	
Analyse I	8,3	9,1	13,6	27,2	27,2	39,4	*dmg* Hg im Liter
» II	8,3	12,1	15,1	25,7	27,2	33,3	» »

Von Probe C, deren Gehalt hiernach im Mittel 14,3 *dmg* Hg war, wurden 3 *l* unter Zusatz von 10 *g* Chlornatrium auf etwa 1 *l* auf dem Wasserbad eingedampft. Es wurden hierin gefunden 36,3 *dmg* Hg = 12,1 *dmg* Hg pro 1 *l*, anstatt wie oben 14,3 *dmg*.

Wir haben vor, nach vorstehender Methode nun längere Versuchsreihen anzustellen über die Ausscheidungsgrösse des Quecksilbers bei den verschiedenen Behandlungen mit Quecksilberkuren. Wir glauben, dass in unserer vorliegenden Methode endlich eine solche gefunden und ausgearbeitet ist, die wirklich die Bezeichnung »klinische Methode« verdient. Denn einfacher und leichter ist die Bestimmung des Quecksilbers im Harn und anderen organischen Flüssigkeiten wohl kaum noch zu gestalten, und ihre Genauigkeit ist, so dürfen wir getrost sagen, von keiner der bisher angewendeten Methoden erreicht worden. Eine Genauigkeit nämlich, die, wie die vorliegende, bei directer Analyse die Möglichkeit gibt, etwa 3 *dmg* Quecksilber in 1 *l* Flüssigkeit zu bestimmen, nach dem Eindampfen von zum Beispiel 3 *l* auf 1 *l* also etwa 1 *dmg* Quecksilber im Liter zu finden, stellt wohl die Grenze des Erreichbaren dar. Jedenfalls ist eine Steigerung der Genauigkeit für die Zwecke der Praxis nicht von Nöthen.

Zur Ausführung der vorstehenden Untersuchungen stellte uns Herr Geheimer Regierungsrath Professor Dr. A. Classen in liebenswürdigster Weise die Hülfsmittel des von ihm geleiteten anorganischen und elektrotechnischen Laboratoriums der königlich technischen Hochschule zu Aachen zur Verfügung und bethätigte sein Interesse an unserer Arbeit durch mehrfache bewährte Rathschläge. Wir sprechen deshalb Herrn Geheimrath Classen hierfür auch an dieser Stelle gerne unseren herzlichen Dank aus.

Aachen, im April 1902.

Ueber die Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen.

Von

Joh. Pinnow.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Reaction zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff schreibt Eckstein[1]): »In Verdünnungen unter 0,000025 n tritt die Farbe der Jodstärke nicht mehr auf.« Traf diese Behauptung ohne jede Einschränkung zu, so bedurften sämmtliche von mir in der Abhandlung »Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung«[2]) angegebenen Zahlen einer Correction von 0,6—1 *cc*, je nach der Volumzunahme der Lösungen bei der Titration mit $\frac{n}{1000}$-Thiosulfat. Indessen gibt bereits C. Meineke[3]) an, dass die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction durch die meisten Salze gesteigert wird, am meisten durch Kalium- und Natriumjodid.

Wie die folgende Tabelle lehrt, wird die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction fast nicht gesteigert durch Vermehrung der Stärke, nicht oder nicht nennenswerth durch Zugabe von Nichtelektrolyten, bis auf das Zehnfache dagegen durch Einführung von Elektrolyten, mag man dieselben vor oder nach dem Einfliessenlassen der Jodlösung zur Stärkelösung zugeben. Indessen tritt innerhalb der ersten 2 Minuten die Farbe der Jodstärke nicht wieder auf, wenn man zu der eben entfärbten Jodlösung 1 *cc* $^{30}/_{8}$-Normal-Schwefelsäure fügt (Versuch No. 2) und die Mischung im Dunklen lässt. Dieser Umstand, sowie die geringe von C. Meineke beobachtete Wirkung eines gesteigerten Stärkezusatzes spricht gegen die Vermuthung, dass die Zugabe von Elektrolyten in erster Linie wirke durch eine Verringerung der Dissociation der Jodstärke. Vielmehr werden während des Titrirens die Bedingungen für das Verschwinden freien Jods in der reinen Lösung günstiger gestaltet, mag man die Ursache hierfür in der Hydrolyse des Jodkaliums und Natriumtetrathionats oder in der geringen elektrolytischen Dissociation

---

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie **29**, 55 (1902).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2528 (1901).

3) Chemiker-Zeitung **18**, 157 (1894); diese Zeitschrift **35**, 618.

des Wassers suchen; durch Zugabe der Elektrolyten werden diese Reactionen zurückgedrängt.

Titrirt wurde in einem Stöpselcylinder ohne Halsverengung von 2,5 *cm* lichter Weite und 20 *cm* Länge. Je 1 *cc* Stärkelösung wurde mit der zu prüfenden Substanz und 50 *cc* einer dicht vor der Versuchsreihe auf das Hundertfache verdünnten 0,009733-Normal-Jodlösung vermischt. Die Thiosulfatlösung, von welcher 20,84 *cc* 20 *cc* der unverdünnten Jodlösung entsprachen, war auf das Zehnfache aufgefüllt. In der letzten Columne ist die Normalität der Lösungen angegeben, welche unter den jeweiligen Versuchsbedingungen keine Jodstärkereaction mehr geben. Für die reine Jodjodkaliumlösung deckt sich die von mir beobachtete fast mit der Eckstein'schen Genauigkeitsgrenze.

Dass C. Meineke, welcher die concentrirtere Jodlösung zur Stärkelösung fügte, nur 0,13 *cc* $\frac{n}{100}$-Jodlösung brauchte, um in 100 *cc* die Jodstärkereaction hervorzurufen, während nach meinen Versuchen hierzu mehr als 0,21 *cc* nöthig sind, spricht gleichfalls für das Verschwinden freien Jods in der verdünnteren Lösung, das durch sofortiges Binden des Jods an die Stärke eingeschränkt werden kann. Natürlich muss man in diesem Falle die Jodstärke mit Mylius als eine chemische Verbindung und nicht wie F. W. Küster als eine Lösung von Jod in Stärke ansehen.

Die erreichbare Genauigkeit [10^{-5} . 0,17 n (No. 14)] deckt sich mit der von C. Meineke beobachteten (10^{-5} . 0,26); dieser erzielte bei der genannten, wenig höheren Concentration noch eine Blaufärbung, die bei der von mir gefundenen eben verschwand. Dass diese beiden Werthe übereinstimmen, mochte zunächst das Salz zugegeben und dann die Jodlösung verdünnt (M.) oder die umgekehrte Reihenfolge innegehalten sein (P.), während die mit unvermischten Lösungen erhaltenen Zahlen beträchtlich differiren; dieser Umstand beweist, dass im letzten Falle nicht äussere Ursachen die abweichenden Beobachtungen bedingen, sondern freies Jod während der Titration verschwindet; daraus wird man auf die Möglichkeit des Verschwindens freien Jods vor dem Titriren schliessen dürfen und darauf, dass ein Salzzusatz den Rückgang des Titers der Jodlösung einschränkt.

No.	Zusatz	Aequivalent des Zusatzes in 1 *l*	Form des Zusatzes	Thiosulfat *cc*	Normalität der restirenden Jodlösung
1	0	0	0	4,14	10^{-4}. 0,181
2	0	0	0	4,11	„ . 0,186
3	0	0	0	4,09	„ . 0,190
4	4 *cc* Stärkelösung	—	—	4,17	„ . 0,167
5	H_2SO_4	0,066	1 *cc* 30/8 n Säure	4,86	„ . 0,058
6	„ „	0,066	„ „ „	4,86	„ . 0,058
7	„ „	0,018	1 *cc* n Säure	4,7	„ . 0,084
8	„ „	0,0083	5 *cc* n/10 Säure	4,36	„ . 0,132
9	HNO_3	0,069	2 *cc* 2 n Säure	4,97	„ . 0,039
10	H_3PO_4	0.066	1 *cc* 30/8 n Säure	4,59	„ . 0,102
11	„ „	0,191	3 *cc* 30/8 n Säure	4,73	„ . 0,076
12	CH_3COOH	0,31	1 *cc* Eisessig	4,43	„ . 0,129
13	K_2SO_4	0,044	0,2 *g* in 3 *cc* Wasser	4,99	„ . 0,035
14	Na_2SO_4, 10 aq.	0,221	2 *g* Salz	5,11	„ . 0,017
15	KCl	0,042	2 *cc* 89,8 *g* in 1 *l*	5.01	„ . 0,032
16	KBr	0,02	4 *cc* 35,9 *g* in 1 *l*	4.86	„ . 0,055
17	KJ	0,022	0,2 *g* KJ	4,87	„ . 0,057
18	NaCl	0,042	2 *cc* 70,4 *g* in 1 *l*	4,88	„ . 0,053
19	KNO_3	0,071	0,4 *g* Salz	4,74	„ . 0.079
20	H_3PO_4 +	0,066	1 *cc* 30/8 n Säure	4,83	„ . 0,062
	Na_2HPO_4, 12 aq.	0,015 (Mol.)	0,3 *g*		
21	CH_3CO_2Na, 3 aq.	0,302	2,3 *g* Salz	5,05	„ . 0,027
22	Weinsäure	0,239	1 *g*	4,8	„ . 0,069
23	„ „	0,239	1 *g*	4,72	„ . 0.082
24	Citronensäure	0,261	1 *g*	4,74	„ . 0,079
25	Aethylalkohol	0,533 (Mol.)	2 *cc*	4,24	„ . 0,158
26	Benzylalkohol	0,175 „	1 *cc*	4,15	„ . 0,176
27	Aceton	0,25 „	1 *cc*	4,29	„ . 0.153
28	Rohrzucker	0,053 „	1 *g*	4,16	„ . 0.178

Die günstigere Wirkung der Kalium- als der Natriumsalze muss ich bestätigen (No. 15 und No. 18). Zwischen dem Einflusse von Bromid und Jodid konnte ich keinen Unterschied wahrnehmen. Die Steigerung der Empfindlichkeit durch Säuren nimmt zu mit deren elektrolytischer Dissociation (No. 12, 10, 5, 9), ist aber nicht an das Vorhandensein von H-Ionen gebunden. Denn mit den Salzen erzielt man in dem Maasse, als diese die zugehörigen Säuren in der elektrolytischen Dissociation übertreffen, stärkere Wirkungen, wie das Verhalten der Essigsäure und des Natriumacetates lehrt (No. 12 und 21).

Eckstein bemerkt, dass seine mit Natriumcarbonat versetzte $\frac{n}{100}$-Thiosulfatlösung in einem Monat etwa 1 % an Gehalt abnahm. »Noch grössere Zersetzlichkeit zeigten die entsprechenden Jodlösungen in Jodkalium«. Demgegenüber neige ich eher zu der Ansicht von Cl. Winkler, dass eine solche Lösung bei vorschriftsmässiger Aufbewahrung »unbegrenzt lange haltbar ist.« (Maassanalyse 1883, S. 56). Wenigstens war der Titer meiner 0,01-Normal-Jodlösung im Laufe eines Jahres nur auf 0,009733 n gewichen. Im Sommer mochte die Temperatur der im Dunklen aufbewahrten Lösung bis auf 25° C. gestiegen sein. Vielleicht lässt sich unter Berücksichtigung vorstehender Beobachtungen die Haltbarkeit durch Chlorkaliumzusatz erhöhen. Die (nicht mit Natriumcarbonat versetzte) Thiosulfatlösung zersetzt sich ziemlich schnell, bei etwas höherer Zimmertemperatur oft um 1 % in 3 bis 4 Tagen.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Eisens im Harn.

(Aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.)
(Director Professor Kobert.)

Von

Goswin Zickgraf, cand. med.

Das Eisen ist im Harn in organischer Bindung enthalten und muss, um bestimmt zu werden, erst aus dieser Bindung ausgelöst werden. Dies geschieht durch Zerstörung der organischen Substanz. Alle Arbeiten[1]) über Harneisenbestimmungen geben, von geringfügigen Modificationen abgesehen, im Princip nur zwei Wege dafür an; entweder wurde der Harn verascht oder mit Säure auf nassem Wege zerstört. Diese beiden Methoden verwendete auch ich zu dem ersten Theile meiner Analysen und bekam damit ganz gute Resultate.

Zu meinen Bestimmungen gebrauchte ich den Harn eines mittelgrossen Hundes, der seit Jahren unter den nämlichen Verhältnissen gehalten wird. Derselbe bekommt einmal täglich eine Portion Rinderpansen, der von Blut befreit und mit Leitungswasser gewässert ist. Um für jede der zwei Reihen von Versuchen gleiche Verhältnisse zu haben,

[1]) Litteraturangaben sind entnommen der Arbeit von P. Hoffmann, Ueber die Bestimmung des Eisens in normalem und pathologischem Menschenharn; diese Zeitschrift **40**, 73 (1901).

wurde das tägliche Futterquantum auf 2000 *g* festgesetzt und während der ganzen Versuchszeit eingehalten. Den Eisengehalt dieses Futters bestimmte ich ebenfalls und fand als Durchschnitt zweier Analysen für 1 *g* Trockensubstanz 0,17 *mg*. Da 1 *g* Trockensubstanz circa 6 *g* frischer Substanz entsprechen, ergibt dies für die tägliche Futtermenge einen Eisengehalt von circa 0,28 *g*. Von diesem Eisen scheidet der Hund durch den Harn 1 *mg* pro Tag aus. Der Koth enthielt natürlich den Rest. Ich bestimmte in zwei Proben den Eisengehalt, bekam aber kein einheitliches Resultat, wohl weil ich zwei verschiedene Methoden wählte. Die erste nach Röhmann und Steinitz[1]) ist für Kothbestimmungen wegen der Gefahr des Schäumens weniger gut brauchbar. Nach der zweiten Methode wurde der Koth mit Wasser angerührt, getrocknet und gesiebt, um die Haare und somit deren Eisengehalt auszuscheiden. Die weitere Verarbeitung war analog der Harnveraschung. Die Resultate waren nach der ersten Methode 0,324 *g*, nach der zweiten 0,247 *g*.

Für meine Versuche wurde der ganze Tagesharn gesammelt und das specifische Gewicht und die Menge bestimmt. Zu den 12 ersten Analysen verwendete ich das ganze Harnquantum, ungefähr $1^1/_2$ *l*. Dasselbe wurde in einer mittelgrossen Porzellanschale zunächst auf dem Wasserbade, dann auf Asbest zur Trockne verdampft und erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen.. Die Kohle brachte ich möglichst vollständig mit Platinlöffel in einen kleinen Porzellantiegel und begann sofort mit dem Glühen. Die der Schale anhaftenden Theile wurden mit Salpetersäure abgespült, getrocknet und zu der ersten Menge, die sich durch Glühen inzwischen sehr vermindert hatte, gefügt. Meist muss dies Verfahren zwei bis dreimal wiederholt werden. Das weitere Glühen des Inhalts geschah am Gebläse, doch wird auch dadurch nur eine graue Asche erzielt. Dieselbe musste erst mehrmals ausgekocht, und der Filterrückstand wiederum geglüht werden. Zum Schluss wurde der Tiegelinhalt mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen, und dadurch das Eisen zur Lösung gebracht. Das Filtrat der mehrmaligen Auskochungen war inzwischen eingedampft und mit dem Tiegelinhalt in einem kleinen Kölbchen zur Reduction vereinigt worden.

Die Zerstörung auf nassem Wege geschah nach der von Röhmann und Steinitz[2]) angegebenen Methode. Die Harnmenge wird mit Salpeter-

---

[1]) Eisenbestimmung in organischen Substanzen; diese Zeitschrift 38, 433 (1899).

[2]) A. a. O.

säure auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis zu einem Volumen von circa 100 *cc* eingeengt und in einen grossen Kochkolben gebracht. Sodann werden Schwefelsäure, Salpetersäure und vorsichtig Ammoniumnitrat zugefügt und auf dem Asbestteller erhitzt. Behufs gleichmässigen Kochens werden Glasperlen beigefügt. Nach ungefähr 2 Stunden war die grösste Menge des Wassers verdampft, und neue Salpetersäure musste zugefügt werden. Dies wiederholte sich noch öfters. Erst wenn keine Gelbfärbung mehr eintrat, und weisse Schwefelsäuredämpfe entwichen, wurde die Reaction als beendigt angesehen. Die erkaltete Masse stellt einen dickflüssigen, ganz schwach gelblichen Krystallbrei dar, der in einem grossen Kochglas mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht wird. Nach Fällung mit farblosem Schwefelammonium lässt man 6 Stunden stehen und filtrirt. Das mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschene Filter wurde getrocknet, verascht und mit Kaliumbisulfat geschmolzen. War die Asche noch nicht weiss, so wurde auch hier mit Wasser ausgekocht, filtrirt und von Neuem geglüht und mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Das Ganze wurde dann ebenfalls zur Reduction in ein Kölbchen gebracht.

Das Reduciren geschah mit Schwefelsäure und Zink unter Luftabschluss durch das Bunsen-Ventil. Nach beendeter Reduction wurde immer mit Rhodankalium geprüft und bei mehr als vorübergehender schwach röthlicher Färbung eine nochmalige Reduction vorgenommen.

Zur Titration verwendete ich nach dem Vorgang der meisten Autoren[1]) Permanganat, dessen Titer ich vor dem Gebrauch stets feststellte, und als Endpunkt wurde eine nach 3 Minuten nicht verschwindende Rosafärbung angenommen.

Von Reagentien verwendete ich die gleichen wie Hoffmann. Demnach ist nur für Zink eine Correctur von 0,24 *mg* Eisen für 1 *g* erforderlich, dementsprechend sind alle Werthe umgerechnet worden.

---

[1]) Damaskin: Bestimmung des Eisengehalts des normalen und pathologischen Menschenharns, Dorpater Arbeiten **7**, 69 (1891); diese Zeitschrift **31**, 481.

Hoffmann: Ueber die Bestimmung des Eisens in normalem und pathologischem Menschenharn; diese Zeitschrift **40**, 73 (1901).

Jolles: Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Harn; diese Zeitschrift **36**, 149 (1897).

Müller: Ueber Vorkommen von Eisen im Harn; Inaugural-Dissertation Erlangen 1882.

In folgender Tabelle sind die Zahlen, die ich für den Eisengehalt des Hundeharns nach den zwei oben angegebenen Methoden fand, zusammengestellt. Lässt man die beiden hohen Werthe in dieser Tabelle unberücksichtigt, so ist der Durchschnittseisengehalt 1,088 *mg*. Dieser Durchschnitt stimmt überein mit den Zahlen, welche P. Hoffmann (l. c.) und A. Neumann[1]) nach ganz verschiedenen Methoden für den Menschenharn gefunden haben.

Tabelle I.

No.	Tagesmenge in *cc*	Specifisches Gewicht	Zink zur Reduction in *g*	Eisen in Milligramm	
				titrirt	corrigirt
1	1350	1,013	1,30	0,962	0,65
2	1460	1,014	1,99	1,147	0,67
3	1380	1,015	2,39	1,481	0,91
4	1470	1,013	1,74	1,517	1,10
5	1300	1,011	1,93	1,59	1,13
6	1280	1,014	1,27	1,443	1,14
7	1410	1,013	1,78	1,591	1,16
8	1460	1,013	2,18	1,776	1,25
9	1440	1,014	1,28	1,554	1,26
10	1400	1,020	1,81	2,037	1,61
				Durchschnitt:	1,088
11	1480	1,015	1,71	2,824	2,42
12	1450	1,015	1,76	10,45	10,04

Die Verarbeitung der Harne nach den beiden oben genannten Methoden ist eine sehr langwierige, zumal, wenn man mit so grossen Mengen arbeiten muss. Das Eindampfen, Veraschen und mehrmalige Zusammenschmelzen ist sehr zeitraubend, und leicht geht durch Spritzen oder Tiegelspringen eine Analyse zu Grunde. Bei der nassen Methode hingegen bedarf das Kochen mit Schwefelsäure und Salpetersäure einer beständigen Controle, da nur gar zu leicht, auch nach stundenlangem Kochen, die Oxydation mit einem Male eintritt und Analyse und Glas durch Ueberschäumen vernichtet. Ebenso ist das Neuhinzufügen von Salpetersäure mit Zeitverlust verbunden, da die Masse erst erkalten muss, dannn aber zu einem sehr festen Krystallkuchen zusammenbäckt,

[1]) Vereinsbeilage der Deutschen med. Wochenschrift 1902, S. 92.

der erst wieder auf dem Wasserbade aufzulösen ist. Um eine einzige Portion bis zur Titration durchzuführen, sind durchschnittlich 3 Tage erforderlich. Es war daher der Wunsch, das Verfahren der Harneisenbestimmung zu vereinfachen, leicht erklärlich. Herr Professor Kobert veranlasste mich nun, einen anderen Weg einzuschlagen. Der Versuch Stukowenkow's[1]), Quecksilber im Harn durch eine Eiweisslösung quantitativ niederzuschlagen, hat sich zwar nicht bewährt, für Eisen aber war dieser Versuch noch nicht angestellt worden. Nach des Herrn Professor Kobert Anleitung fällte ich den Harn mit einer Eiweisslösung und bestimmte den Eisengehalt des gefällten Eiweisses. Das Verfahren ist sehr einfach. Zu 500 *cc* der Tagesmenge wurden in einem Becherglase 70 *cc* einer verdünnten Eiweisslösung zugefügt, mit dem Glasstabe kräftig umgerührt und mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure sauer gemacht. Dann wurde das Becherglas in das Wasserbad gesetzt und $^1/_2$ Stunde gekocht. Die Eiweisslösung stellte ich folgendermaassen her. Das Weisse von zwei oder mehr Eiern wird in einem Medicinglase mit zwei Theilen Wasser verdünnt, tüchtig durchgeschüttelt und filtrirt. Das erste Filtrat ist etwas weniger eiweisshaltig, und deswegen muss man, um immer gleich viel Eiweiss dem Harne zuzufügen, warten bis die Filtration fertig ist. Nach einer halben Stunde Kochens im Wasserbade war das Eiweiss immer in dicken Flocken ausgeschieden, die sich in kurzer Zeit absetzten. Sodann wurde durch ein quantitatives Filter geschüttet. Der erste Theil lief natürlich glatt durch, aber später ging das Filtriren langsamer. Am Besten saugt man ein wenig und nimmt von vorn herein 3 Filter, da ein Filter den voluminösen Niederschlag doch nicht vollständig aufnehmen kann, und man so längstens innerhalb einer Stunde mit der Filtration fertig ist. Sodann werden die Filter, zuerst bei mässiger Wärme, dann stärker getrocknet. Das Veraschen geschieht in einem grösseren Porzellantiegel. Es entstehen dabei reichlich Dämpfe, die aber nicht so unangenehm wie die des ver-

---

1) M. Stukowenkow: Methode zur Bestimmung minimaler Quecksilbermengen im Harn. Arbeiten der V. Versammlung russischer Aerzte (1894); citirt nach Leo Kohanin in „Deutsche Praxis", II. Jahrgang, Nr. 16/18. Dass diese Methode, was die Bestimmung des Quecksilbers anlangt, gerade in Deutschland beanstandet worden ist, ist mir wohl bekannt. Der Sinn derselben ist der, dass sich ein Metallalbuminat bilden soll. Das Quecksilberalbuminat ist nun eine relativ labile Verbindung, das Eisenoxydalbuminat aber eine stabile und feste.

kohlenden Harnes riechen. Das Erhitzen musste so lange vorsichtig vorgenommen werden, bis die Verkohlung der 3 Filter, die nach einander zugefügt wurden, so weit fortgeschritten war, dass das Eiweiss sich in eine poröse Kohle verwandelt hatte. Das weitere Veraschen bedarf keiner Controle mehr, nur muss die Kohle zuweilen mit dem Achatpistill zerrieben werden. Das Glühen am Gebläse braucht nur so lange fortgesetzt zu werden, bis keine aufglühenden Filtertheilchen mehr vorhanden sind; weiteres Glühen hat keinen Zweck, da die Asche schwarz bleibt. Dieses schwarze Pulver wurde dann sofort mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen. Wenn man die richtige Menge Kaliumbisulfat herausprobirt hat, gibt es auch keine Gefahr des Spritzens mehr. Die schwarze Schmelze muss fest am Gebläse geglüht werden, dann wird sie immer fast weiss oder hellgrau. Darauf wird sie in Wasser gelöst. filtrirt, und das Filtrat sofort eingeengt. Das Filter wurde getrocknet, verascht und wieder geschmolzen; dabei erhält man immer sofort eine weisse Schmelze, die nur wenig am Gebläse geglüht wird. Die Schmelze wird mit dem ersten Filtrat im Reductionskölbchen vereinigt, reducirt und titrirt.

Tabelle II.

Nr.	Tagesmenge in *cc*	Specifisches Gewicht	Verarbeitet in *cc*	Zink zur Reduct. in *g*	Eisen in Milligramm			
					titrirt	corrigirt	ohne Eiweiss-Eisen	Tagesmenge
1	1440	1,014	500	1,83	0.97	0,53	0,17	0,49
2	1600	1,014	500	1.82	0,99	0,56	0,20	0,64
3	1430	1,015	500	1,82	1,04	0,60	0.24	0,69
4	1380	1,014	500	1.92	1,07	0.61	0,25	0,69
5	1270	1,008	500	1,13	0,95	0,68	0,32	0,77
6	1280	1,014	500	1,32	1.06	0,75	0,39	1,00
7	1380	1.015	500	1,24	1.07	0,81	0,45	1.20
8	1320	1,018	500	1.27	1,29	0,92	0,56	1,47
9	1450	1,015	500	2,80	1,55	0,88	0,52	1,51
10	1470	1,016	500	1.70	1,30	0,89	0,53	1,56
						Durchschnitt:		1,001
11	1500	1,012	500	1,81	2,00	1,56	1,20	3.60
12	1570	1.012	500	2,81	3,00	2,32	1,96	4.14

Der Eisengehalt des Eiweisses wird von den meisten Autoren als verschwindend klein angegeben. Genaue Angaben habe ich darüber

nicht gefunden. Nach zwei Bestimmungen, die ich mit der nämlichen Menge, die zum Fällen des Harneisens nothwendig war, und unter den nämlichen Verhältnissen ausführte, beträgt derselbe 0,327 *mg* und 0,393 *mg*, der Durchschnitt also 0,36 *mg*. Dieser Werth wurde von den gefundenen Werthen abgezogen und dann auf die Tagesmenge umgerechnet. Die Resultate sind in vorstehender Tabelle eingezeichnet.

Auch in dieser Versuchsreihe sind zwei ungewöhlich hohe Werthe, die ich bei der Durchschnittsberechnung vernachlässigte. Eine Vergleichung beider Tabellen zeigt eine fast genaue Uebereinstimmung der Zahlen und des Durchschnitts und berechtigt zu der Hoffnung, auf diese Weise eine Methode gefunden zu haben, die kürzer ist und weniger leicht das Misslingen einzelner Analysen im Gefolge hat als die beiden oben geschilderten Methoden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber die Anwendung der flüssigen Luft bei analytischen Arbeiten hat Dewar[1]) Mittheilungen gemacht.

Vor allen Dingen lässt sich die mit Hülfe der flüssigen Luft zu bewirkende Abkühlung benutzen, um aus Gasgemischen die leichter condensirbaren Antheile zu verflüssigen und die gasförmig bleibenden abzuscheiden.

Dewar konnte noch ein Theil Wasserstoff in 1000 Theilen Luft ermitteln, wenn er in einem besonderen Apparat eine genügende Menge trockene Luft condensirte. Die Condensation erfolgte durch Kühlung mit flüssiger Luft, welche aus einem birnenförmigen Gefäss in, beziehungsweise durch einen Cylinder gesaugt wurde. Dieser Cylinder umschloss ein engeres Rohr mit einem Dreiweghahn, welcher die Verbindung mit

---

[1]) Chem. News **80**, 187.

der einzudrückenden Luft oder mit einem Gasentbindungsrohr herstellte. Durch dieses konnte man nach der Condensation die erhaltenen kleinen Mengen der Verunreinigungen in einen Cylinder leiten. Auch zur Trennung der Bestandtheile des Leuchtgases wurden Versuche angestellt, es ergab sich jedoch, dass bei den ausserordentlich niedrigen Temperaturen die Löslichkeit der noch gasförmigen Körper in den bereits condensirten so gross ist, dass eine Trennung zum Theil unmöglich ist. In den Gasen einer Mineralquelle konnte Dewar Helium nachweisen, ja, es gelang ihm sogar, ein Gasgemenge zu isoliren, welches 50 % Helium enthielt.

Ausserdem hat der Verfasser die Absorption von Röntgenstrahlen durch verschiedene Körper, sowie die photographische Wirkung des Lichts bei niederer Temperatur geprüft. Ich kann hinsichtlich der letzten Punkte nur auf das Original verweisen.

Ebenso kann ich die interessanten Versuche des Verfassers über die Wärmedurchlässigkeit verschiedener Körper, nur erwähnen. Sie wurden ausgeführt, indem die betreffenden Materialien als Ausfüllung des Mantelraumes benutzt wurden, welcher bei den zur Aufbewahrung von flüssiger Luft üblichen, doppelwandigen Kolben vorhanden ist. Diese Mantelräume wurden theils ausgepumpt, theils nicht, und es wurde nun ermittelt, in welcher Zeit unter sonst gleichen Bedingungen ein gewisses Volumen von flüssiger Luft verdampft.

Ueber das Arbeiten bei niederen Temperaturen berichtet Walther Hempel.[1]) Um Kältemischungen richtig auszunützen, ist es erforderlich, sie gegen die äussere Wärme zu schützen. Dies gelingt zwar vorzüglich durch die zur Aufbewahrung flüssiger Luft zuerst von Dewar vorgeschlagenen Doppelgefässe mit evacuirtem Mantelraum, doch sind diese für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch zu zerbrechlich und zu theuer. Der Verfasser hat deshalb mit anderem Isolirungsmaterial vergleichende Versuche angestellt. Dieselben ergaben, dass zum Beispiel Wolle und Eiderdaunen, wenn diese in geeigneter Weise verwendet werden, den Dewar'schen Gläsern in ihrer Wirksamkeit gleichkommen, beziehungsweise dieselben noch übertreffen. Insbesondere empfiehlt sich die getrocknete, reine Abfallwolle der Kammgarnspinnereien wegen ihrer Billigkeit.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2993.

Zur Condensation von Gasen mittelst Kohlensäure und Aether empfiehlt Hempel ein U-Rohr, das oben mit Stopfen und Gas-zu- und -ableitungsröhren versehen ist, unten aber in einen am Ende offenen capillaren Ansatz ausläuft, der durch die Bohrung eines Stopfens gesteckt ist. Das U-Rohr befindet sich in einem Zinkgefäss, welches die Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether aufnimmt, und dieses ruht wieder in einem weiteren Holzkasten; der freibleibende Zwischenraum ist mit trockener Wolle ausgefüllt. Der Holzkasten soll zweckmässig 50 *mm* über das Zinkgefäss reichen, damit die kalte und schwere Kohlensäure sich im oberen Raum des Kastens lagert und eine Wasseransammlung vermieden wird.

Feste Kohlensäure stellt Hempel dar durch directes Ausströmenlassen aus den im Handel befindlichen Bomben (in schräg nach unten gerichteter Lage) in einen aus grobem Leinenzeug hergestellten Sack, an dem unten ein aus Pappe hergestellter verschliessbarer Trichter angenäht ist. Die stärksten Temperaturerniedrigungen erzielte der Verfasser durch Zugabe von so viel Aether zur Kohlensäure, dass ein nicht zu steifer Brei entsteht.

Körper, welche sich bei sehr niederen Temperaturen ausscheiden und bei hoher Temperatur zersetzen, sammelt man zweckmässig in Kältetrichtern. Dieselben können entweder einfache Trichter sein, die mit Wolle gut verpackt sind, oder Doppeltrichter, in deren Zwischenraum man die Kältemischung füllt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Stopfen aus Kautschuk und ähnlichen Materialien empfiehlt S. Minikes[1]) ein Verfahren, welches darauf beruht, dass man den betreffenden Gegenstand in einer Chlorzinklösung von bekanntem specifischem Gewicht gerade zum Schweben bringt.

Der Verfasser benutzt einen in einen Holzfuss eingesetzten Cylinder, der zwei Eintheilungen hat, welche direct das specifische Gewicht der Chlorzinklösung und somit des Probeobjectes abzulesen gestatten, wenn man in dem Cylinder aus Wasser einerseits und einer Chlorzinklösung vom specifischem Gewichte 2 andererseits eine Flüssigkeit von der erforderlichen Dichte hergestellt hat.

Bei Gummisorten, die schwerer sind als 1.45, bringt man mittelst einer besonderen Pipette Chlorzinklösung bis zur Marke 2 ein und legt dann ein gut befeuchtetes Stückchen Gummi, welches zweckmässig nicht

---

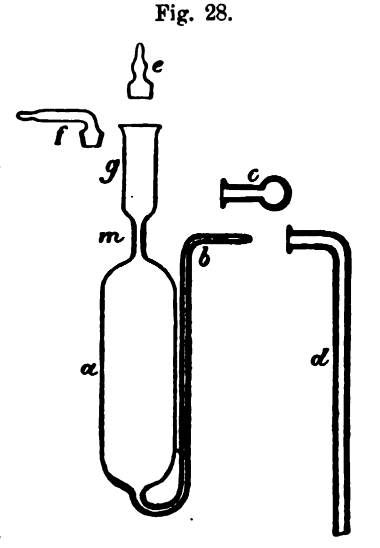
[1]) Chem Centralblatt **70**, I. 578.

grösser als 4 *cm* sein darf, hinein. Schwimmt das Stück in der Chlorzinklösung oben auf, so fügt man mittelst einer zweiten Pipette allmählich unter zeitweiligem Umdrehen des mit einem Kautschukstopfen verschlossenen Cylinders Wasser zu, bis das Gummi in der Mitte der Flüssigkeit schwebt. Man kann dann an der einen Eintheilung direct das specifische Gewicht ablesen.

Bei Gummisorten vom specifischen Gewicht 1—1,5 bringt man umgekehrt zuerst Wasser bis zur Marke 1 in den Cylinder und fügt nach Einwerfen des Probekörpers so lange Chlorzinklösung zu, bis das Schweben in der Mitte der Flüssigkeit erreicht ist. Man kann in diesem Falle an der zweiten Theilung an dem Stande der Flüssigkeit direct das specifische Gewicht ablesen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht flüchtiger Flüssigkeiten (ätherischer Lösungen etc.) mittelst der Mohr'schen Wage bedient sich M. Klar[1]) eines Cylinders mit eingeschliffenem, hohlem Stopfen und übergreifender, aufgeschliffener Glashaube. Der Stopfen hat in der Mitte eine feine verticale Bohrung. Man füllt die zu untersuchende Flüssigkeit in den Cylinder, verschliesst mit Stopfen und Haube und bringt auf die richtige Temperatur. Dann öffnet man die Haube und den Stopfen, bringt den Senkkörper in die Flüssigkeit, führt dessen Platindraht durch den Stopfen und hängt ihn an den Wagebalken. So wird eine Verdunstung der Flüssigkeit und dadurch bedingte Aenderung des specifischen Gewichtes während der Bestimmung vermieden.

Fig. 28.



Eine Modification des Sprengel-schen Pyknometers, die sich insbesondere für stark ausdehnbare, flüchtige oder hygroskopische Flüssigkeiten eignet, beschreibt A. Minozzi.[2]) Der Ver-

[1]) Pharm. Zeitung 1898, S. 229; durch Pharm. Centralhalle **89**, 837.

[2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, **450**; durch Chem. Centralblatt **70**, II, 82.

fasser hat die Ostwald'sche Modification abgeändert. Figur 28 (auf Seite 497) zeigt die Vorrichtung. Beim Ansaugen, welches auch mit einer Pumpe geschehen kann, wird vorher d an b und f bei g angesetzt. Ist das Pyknometer gefüllt, so setzt man die Kappen e und c auf. g ist absichtlich weit gewählt, um genügenden Raum für stark ausdehnbare Flüssigkeiten zu besitzen..

Ein Stereopyknometer beschreibt Max Vogtherr.[1]) Das Instrument dient zur Bestimmung der Dichte von dickflüssigen und festen Körpern und besteht aus einem unteren Gefäss mit weitem Hals, in welchen ein abnehmbarer, enger oberer Theil eingeschliffen ist. Der engere Theil ist mit einer Marke versehen; der Inhalt des ganzen Apparates bis zu dieser beträgt 50 *cc*. Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt es sich, Apparate mit Reischauer'scher Millimeterscale und eingeschliffenem Thermometer anfertigen zu lassen.

Man füllt eine entsprechende Menge der festen oder dickflüssigen Substanz ein, was wegen der weiten Oeffnung leicht möglich ist, wägt. füllt, nach Aufsetzen des oberen Theiles, bis zur Marke mit Wasser und wägt wieder, woraus sich unter Benutzung der Tara des leeren Gefässes das specifische Gewicht in bekannter Weise ergibt.

Ueber das schon früher besprochene Thermometer für hohe Temperaturen[2]) machen E. C. C. Baly und J. C. Chorley[3]) noch speciellere Mittheilungen. Das Instrument enthält statt Quecksilber flüssige Natriumkaliumlegirung und Stickstoff. Die Grenzen der Brauchbarkeit des neuen Instruments, welches aus »Resistenz«-Glas gefertigt ist, liegen zwischen — 8° und 650°. Um die gewöhnliche Grösse eines Thermometers aber nicht zu überschreiten, ist bei dem nur für hohe Temperaturen bestimmten Thermometer das untere Gefäss etwas grösser als gewöhnlich, und die Graduirung beginnt erst bei 200°.

Die Menge des Stickstoffs ist so gewählt, dass, wenn das Gefäss glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Innern dem Atmosphärendruck gleich ist. Etwaige Gestaltsänderungen des Gefässes werden auf diese Weise umgangen. Die Instrumente werden sämmtlich vor der Graduirung 30 Stunden auf Glühhitze gebracht, weil eine Reaction

---

1) Pharm. Zeitung **42**, 768; durch Chem. Centralblatt **69**, I, 1.

2) Vergl. diese Zeitschr. **37**, 244.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 470.

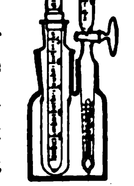
zwischen Legirung und Glas stattfindet, welche nach dem erstmaligem Glühen nicht mehr eintritt. Die Instrumente sind braun gefärbt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen hat Br. Pawlewski[1]) einen einfachen Apparat angegeben. Die Vorrichtung besteht aus einem kleinen Probirrohr, das als Mischgefäss dient, und einem kleinen Wägeglas. Beide sind mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen und durch ein Heberrohr, welches durch die Stopfen gesteckt ist, so verbunden, dass der längere Schenkel bis in den unteren Theil des Probirrohrs reicht, wo er mit Gaze oder einem Leinenfilter verschlossen ist. In der zweiten Bohrung eines jeden Stopfens steckt der untere Theil eines Liebig'schen Kühlers. Die zu untersuchende Substanz wird sammt einer ungenügenden Menge von Lösungsmittel in das Probirrohr gebracht. Saugt man an dem oberen Ende des auf dieses Mischgefässchen aufgesetzten Kühlers, so strömt durch das Heberrohr Luft ein und bewirkt eine innige Berührung von zu lösender Substanz und Lösungsmittel. Nach erfolgter Lösung wird durch Einpressen von Luft durch denselben Kühler filtrirte Salzlösung in gewünschter Menge in das Wägeglas gedrückt. Dieses wird dann abgekühlt, gewogen und die Menge des Salzes bestimmt.

Die beiden Gefässe werden während der Lösung des Salzes in ein geräumiges Bad gestellt.

Einen neuen gasvolumetrischen Apparat, der sich leicht auf constante Temperatur bringen lässt, und bei dem im Gegensatz zu den meisten anderen Apparaten die Reactionsflüssigkeit nicht zugleich Sperrflüssigkeit ist, beschreibt Georg Marpmann.[2])

Fig. 29.



Der in Figur 29 abgebildete Apparat stellt ein cylindrisches Gefäss dar, an dessen oberem Theil sich zwei Hälse befinden. Jeder Hals ist innen geschliffen. In den einen engeren Hals ist eine graduirte Hahnpipette eingesetzt, mit deren Hülfe das die Zersetzung bewirkende Reagens eingeführt wird. In den zweiten, bedeutend weiteren Hals ist ein unten geschlossenes, aber mit einer ziemlich weit oben angebrachten seitlichen Oeffnung versehenes Rohr eingesetzt. Dieses Rohr enthält die Sperrflüssigkeit. In dieselbe taucht ein seinerseits in das Sperrrohr eingeschliffenes, beiderseits offenes Messrohr ein.

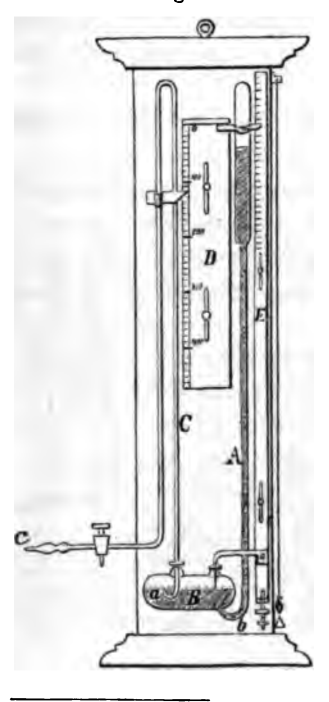
1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 1040.

2) Pharm. Centralhalle **42**, 451.

Entwickelt sich Gas in der Flasche, so treibt dasselbe die Sperrflüssigkeit in dem Messrohr in die Höhe, wo dann das Gasvolumen direct abgelesen werden kann. Ist die Sperrflüssigkeit Wasser oder Alkohol, so kann man in vielen Fällen den Druck der Flüssigkeitssäule vernachlässigen. In Fällen, bei denen eine grössere Genauigkeit erforderlich ist, oder wenn man Quecksilber zum Absperren benutzt, ist die Höhe der Flüssigkeitssäule abzulesen und (eventuell nach Reduction auf Quecksilberhöhe) dem Barometerstand zuzuzählen.

Eine etwas modificirte Form des Apparates, welche der Verfasser weiter beschreibt, zeigt das Messrohr im oberen Theile verengt und horizontal geführt, so dass man in diesem eine feinere Ablesung vornehmen kann. Eine in einen dritten Hals eingeführte zweite Flüssigkeitspipette gestattet zum Beispiel, ein bestimmtes Wasserquantum einlaufen zu lassen, so dass man die Sperrflüssigkeit, wenn sie anfangs nicht in den engen Theil des Messrohrs reicht, in diesen hineintreiben kann. Auch dazu kann die zweite Flüssigkeitspipette dienen, dass man in sie eine Lösung des zu bestimmenden Körpers von bekanntem Gehalt bringt. Man kann dann nach einander erst einen Versuch mit der bekannten und dann mit der unbekannten Lösung machen, so dass man alle Gasvolumenumrechnungen spart.

Fig. 30.



Ein neues Vacuummeter, das G. N. Vis[1]) construirt hat, ist in Figur 30 abgebildet. In das Quecksilbergefäss B des Barometerrohres A mündet das Rohr C, welches mit seiner Biegung a und mit der Biegung b von A ein Eindringen von Luft in das Barometervacuum beim Abstellen der Luftleere verhindert. Bei c wird das zu evacuirende Gefäss unter Benutzung eines Dreiweghahnes angeschlossen. Mittelst des bei C angebrachten, verschiebbaren Zeigers misst man die Differenz

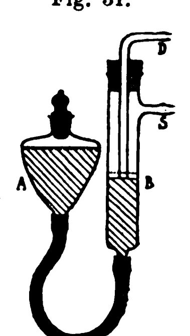
[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 37.

zwischen der erreichten Verdünnung und der absoluten Luftleere an dem Maassstab D zwischen C und A ab. An der Seite hängt ein Loth. Das Ganze ist auf Eichenholz montirt und mit einer Oese zum Aufhängen versehen.

Apparate zur Destillation unter vermindertem Druck beschreibt Walther Burstyn.[1]) Eine Vorlage für fractionirte Vacuumdestillationen kleiner Flüssigkeitsmengen stellt ein weites, am äusseren Ende zu einer Capillare verengtes Rohr dar. Der unverjüngt gebliebene Theil desselben ist durch einen Stopfen mit dem unteren, schräg gerichteten Ende eines Liebig'schen Kühlers verbunden. In der Vorlage liegen drei kleinere Glascylinderchen, die durch Drehen der Vorlage einzeln unter den Auslauf des Kühlers gebracht werden können. Das ausgezogene Ende der Vorlage wird mit der Pumpe verbunden.

Zum Abdichten von Gummistopfen empfiehlt Burstyn concentrirtes reines Glycerin, das besser wirkt als Collodium, den Kautschuk nicht angreift, mit Wasser leicht entfernt werden kann und keine merkbare Dampftension besitzt.

Fig. 31.



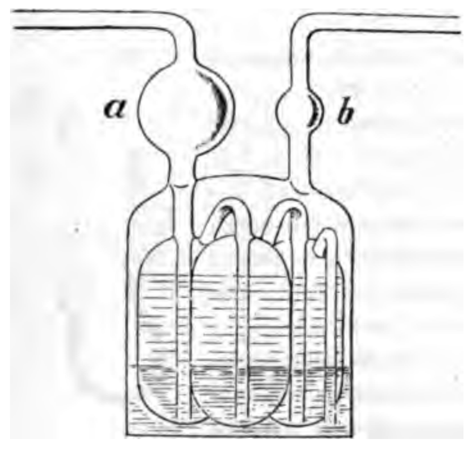
Einen Druckregulator für Vacuumdestillationen beschreibt derselbe Verfasser.[2]) Die in Figur 31 dargestellte Vorrichtung soll den Druck im Destillirapparate innerhalb gewisser Grenzen constant halten. Sie besteht aus einem weiten Glasrohr B, dessen unteres, verengtes Ende durch einen starken Schlauch mit einem durch Stopfen verschliessbaren Niveaugefäss A verbunden ist. Das Rohr B besitzt an seinem oberen Theil einen seitlichen Rohr-Ansatz S und ist oben mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. In die Bohrung des Stopfens ist ein aussen rechtwinklig gebogenes Rohr D eingesetzt. S wird mit der Saugpumpe, D mit dem Destillationsgefäss verbunden. A wird anfangs bei geöffnetem Stöpsel tief gestellt, so dass es sich völlig mit Quecksilber füllt, und dann wieder verschlossen und ist oben durch einen einfach durchbohrten Stopfen verschlossen. Sobald man durch die Wirkung der Saugpumpe den gewünschten Druck (zum Beispiel 20 *mm*) erreicht hat, hebt man das geschlossene Niveaugefäss so weit, dass das Quecksilber eben das

1) Oesterr Chemiker-Zeitung **4**, 563.
2) Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 55.

untere Ende des in den Stopfen eingesetzten Rohres berührt. Wenn jetzt die Pumpe weiter saugt, zum Beispiel bis 15 *mm*, so steigt das Quecksilber in dem Rohr D um einen entsprechenden Betrag, der Druck im Destillirapparat bleibt jedoch derselbe, da die kleine Quecksilbersäule den Druck ausgleicht, während ein höherer Druck durch die arbeitende Pumpe stets vermindert wird.

Glasgefässe mit Asbestbekleidung empfiehlt R. A. Grosse[1]) in Ilmenau in Thüringen. Der Asbest soll ein Zerspringen beim plötzlichen Erhitzen oder Abkühlen verhindern und das Glas gegen mechanische Einwirkungen schützen. Die Gefässe können direct über dem Bunsenbrenner erhitzt werden. Beim Abdampfen von Salzlösungen tritt weder Spritzen noch Ueberhitzen ein. Ebenso können mit Asbest bekleidete Röhren statt Porzellanröhren verwendet werden, auch können die Röhren zur Einführung in Rauchgaskanäle vortheilhaft benutzt werden.

Fig. 32.



Kaliapparate. Ein neuer Kaliapparat, den A. Landsiedl[2]) beschreibt, ist in Figur 32 abgebildet. Die drei kleinen Hohlkörper sind in den äusseren eingeschmolzen und stehen durch ein kleines Röhrchen mit diesem in Verbindung. Der Apparat fasst etwa 30 *g* Kalilauge (2 KOH : $3 H_2O$), wenn er, wie Figur zeigt, regelrecht gefüllt ist, und kann mehrmals gebraucht werden, es empfiehlt sich jedoch dann, den Inhalt nach jedesmaligem Gebrauch gut durchzumischen. Es geschieht dies zweckmässig durch starkes Ansaugen bei b, wobei die inneren Hohlkörper nahezu ganz geleert werden. Durch Einblasen wird die Flüssigkeit wieder zurückgetrieben.

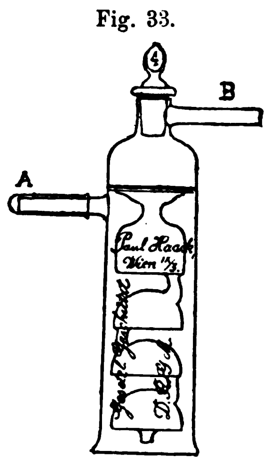
Der Apparat ist von grösster Stabilität und sehr compendiös. Er wird, ausser in der beschriebenen einfachen Form, auch mit besonderen Ansätzen für festes Kalihydrat geliefert.

---

1) Chem. Centralblatt **69**, I. 1050.
2) Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 31.

Eine andere Form eines Kaliapparates beschreibt M. J. Stritar.[1]) Figur 33 zeigt denselben. Die Füllung mit Kalilauge geschieht durch A, auf den oberen flachen Theil des eigenartig geformten inneren Einsatzes kommt entweder festes Kalihydrat oder $^2/_3$ Natronkalk und $^1/_3$ Chlorcalcium zu liegen.

Fig. 33.



Rohr B wird durch Drehen des Hahnstopfens 4, A durch eine kleine Kappe verschlossen.

Eine Abänderung und Verbesserung des Geissler'schen Kaliapparates hat J. Wetzel[2]) dadurch erzielt, dass er in jede Glaskugel ein kleines, bewegliches, unten offenes, oben die Einleitungsröhre umschliessendes Trichterchen eingesetzt hat. Dasselbe bewirkt, dass sich immer erst einige kleinere Gasblasen zu einer grösseren vereinigen müssen, ehe sie in die nächste Kugel entweichen können. Das Gas wird also unter dem Trichterchen mit der Kalilauge länger in Berührung erhalten. Die Abänderung ist besonders deshalb eingeführt, um bei zu raschem Verbrennen immer noch eine vollkommene Absorption zu erzielen. Der Apparat ist durch die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. zu beziehen.

Kühler. Ein Rückflusskühler, den F. W. Aston[3]) beschreibt, stimmt in seiner äusseren Form mit dem Soxhlet'schen Kugelkühler[4]) überein.

Auch hier ist der Dampfraum als Mantel um eine von Wasser durchflossene Kugel angeordnet. Während aber bei Soxhlet die äussere Fläche des Mantelraumes von Luft umgeben ist, und das verbrauchte Kühlwasser durch ein in den Innenraum mündendes Rohr abgeführt wird, fliesst letzteres bei Aston am oberen Ende der Kugel frei aus, läuft an der äusseren Fläche des Dampfraumes herunter und wird unten von einer den Stiel des Kugelkühlers umfassenden Schale

[1]) Oesterr. Chemiker-Zeitung **4**, 510.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 3393.
[3]) Chem. News **79**, 217.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 622.

aufgefangen, aus welcher es durch ein seitliches Ablaufrohr weggeführt wird. Ein auf genau dem gleichen Princip beruhender, nur cylindrisch gestalteter Kühler ist schon etwas vorher von Cecil H. Cribb[1]) angegeben worden.

Dieser Autor hat ferner darauf aufmerksam gemacht, dass man den Weg für das aussen herabrinnende Wasser dadurch verlängern kann, dass man die äussere Fläche mit einem Metall-Draht oder -Band spiralförmig umwindet, so dass das Wasser dieser Spirale folgen muss.

Einen Rückflusskühler beschreibt Richard Reik[2]). Um das lästige Abtropfen des Condenswassers zu vermeiden, wird über den unteren Theil des Kühlrohrs ein Trichterchen geschoben, durch dessen zur Seite gebogenes Röhrchen das Wasser abtropft. Um die Stärke des ablaufenden Kühlwassers beurtheilen zu können, führt Reik das Auslaufende in ein birnförmiges Glasgefässchen, welches mit der Ablaufleitung verbunden ist.

Unter dem Namen Sicherheitskühler beschreibt J. Katz[3]) eine Vorrichtung zur Destillation leicht flüchtiger Körper, bei welcher Destillationsgefäss, Kühler und Vorlage luftdicht mit einander verbunden sind, und etwa aus der Vorlage entweichende Dämpfe erst, nachdem sie an dem Kühler hergestrichen sind, durch ein enges Rohr in's Freie gelangen können. Ein Kühler von Liebig'scher Form, bestehend aus Kühlrohr, Mantel, bis zum Boden des letzteren reichendem Wasserzuführungs- und oben angebrachten Wasserableitungsrohr, ist ganz aus Glas gefertigt, die Röhren sind also mit einander verschmolzen.

Dieser Kühler ist in ein weiteres Mantelrohr gesteckt, welches sich unten verjüngt und an dieser Stelle drei nach Innen hervorragende Ansätze hat, auf denen der Kühler ruht. Oben ist das Mantelrohr mit einem Kork verschlossen, durch welchen der Kühler hindurch geht. Dieser Kork trägt noch ein kleines in die freie Luft führendes Röhrchen.

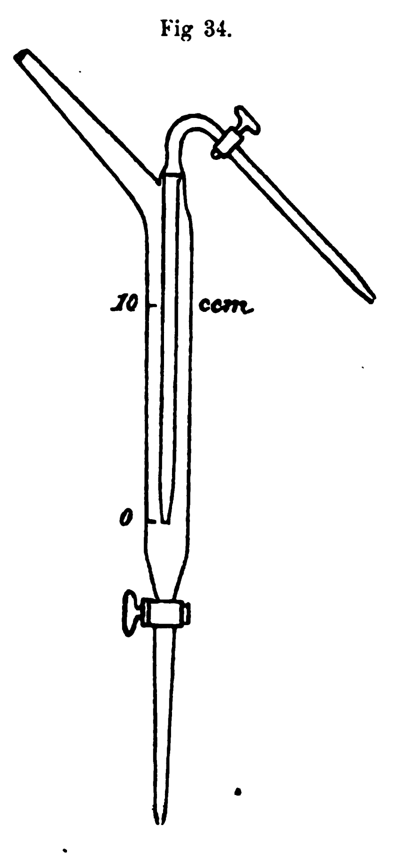
Die aus dem Destillationsgefäss austretenden Dämpfe werden im wesentlichen im inneren Kühlrohre verdichtet. Wenn ein Theil derselben noch aus der Vorlage entweicht, kann er nur an der Aussenwand des Kühlers herstreichen und wird dort condensirt.

---

1) The Analyst **28**, 119.
2) Chemiker-Zeitung **25**, 11.
3) Pharm. Centralhalle **41**, 728.

Eine Pipette zum Auslaufenlassen und Ausblasen empfiehlt J. W. Forbing[1]). Aus Figur 34 ist die Construction ersichtlich. Das seitlich abgebogene Saugrohr erlaubt eine Beobachtung der aufsteigenden Flüssigkeit, was speciell bei giftigen, ätzenden, schlecht schmeckenden und unappetitlichen Flüssigkeiten erwünscht ist.

Fig 34.



Einen Pipettenfüllapparat hat E. K. Euler[2]) empfohlen. Derselbe besteht aus einem mit Ventil versehenen Kautschukballon, der mittelst eines Gummischlauchs mit dem oberen Pipettenende verbunden wird, und mit dem man ebenso wie mit dem Munde ansaugen kann.

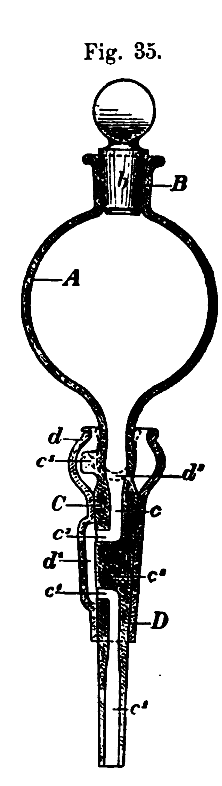
Ein neuer Scheidetrichter von G. W. A. Kahlbaum[3]) gleicht in seinem oberen Theil den sonst üblichen Instrumenten, besitzt aber einen neuen Hahn. Figur 35 (auf Seite 506) veranschaulicht die Einrichtung. Das Ablaufrohr, welches selbst den Hahnkörper bildet, ist nach unten conisch verjüngt und von einem drehbaren Gehäuse umgeben. Die Bohrung des Ablaufrohres ist an zwei Stellen unterbrochen und mündet in zwei Kanäle, die mit einem Verbindungskanal des Mantelrohres verbunden werden können. Ein unwillkürliches Oeffnen, wie es (zum Beispiel durch Anstossen an den Hahn beim Schütteln) häufig bei den gewöhnlichen Hähnen vorkommt, ist hier ausgeschlossen. Auch lässt sich der Trichter viel leichter in einen Stativring einsetzen, als wenn ein seitlicher Hahngriff vorhanden ist.

---

1) Merck's Report. 1900, S. 104; durch Pharm. Centralhalle **41.** 469.
2) Chem. Centralbl. **70**, I., 1095.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 509.

Einen Abfülltrichter beschreibt Max Vogtherr[1]). Der Apparat besteht aus einem kugeligen Gefäss mit am oberen Ende eingeschliffenem Trichter. Am unteren Theil endet die Kugel in ein Hahnrohr und seitlich ist sie mit einem Ansatzrohr versehen, welches die Verbindung mit der Luftpumpe gestattet. Der Apparat ermöglicht die Filtration unter Ausschluss der Luft.

Fig. 35.



Neuerungen an Lampen. Einen Brenner zur Erzeugung einer Natriumflamme, beschreibt F. W. Braun[2]). Der wesentlichste Theil des Brenners ist der Schornstein, dessen unterer und kürzerer Theil conisch geformt und bedeckt ist. In der Decke befindet sich ein Schlitz für die Breitbrennerflamme, gegen welche die Deckplatte geneigt ist. Auf dieser liegen Natriumstäbchen, die in Folge der Neigung gegen den Flammensaum gerückt werden und bald nach der Anzündung des Brenners ein intensives Natriumflammenband hervorrufen. Der obere, kastenartige und mit Blenden versehene Theil des Schornsteins schützt die Flamme davor, zu flackern.

Neuerungen an Bunsenbrennern beschreibt derselbe Verfasser. Um das lästige Zurückschlagen auch bei kleinster Flamme zu vermeiden, befindet sich im Innern ein Drahtnetz; ein Verstopfen der Brennerspitze vermeidet Braun durch einen besonderen Aufsatz mit Rohransatz, durch den etwa auffallende Substanzen abtropfen.

Ströhlein & Co.[3]) in Düsseldorf haben ebenfalls einen Brenner construirt, bei welchem ein Verstopfen der Düse nicht eintreten kann. Das Gas ist seitlich in das Mischrohr eingeführt, während die Luft wie bei dem Allihn'schen Brenner[4]) durch das untere, offene Ende des Mischrohrs einströmt. Neu ist die im Brennerfuss befindliche Luft-

---

1) Pharm. Zeitung **42**, 768; durch Chem. Centralblatt **69**, I, 1.
2) Chemiker-Zeitung **25**, 69.
3) Chemiker-Zeitung **25**, 159.
4) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 371.

regulirung; dieselbe wird durch einen in einem Ausschnitt beweglichen Führungsstift bewerkstelligt.

Einen neuen »Gelenkbrenner« mit umlegbarem Brennerrohr beschreibt Herm. Kunz-Krause[1]). Das Umlegen des Rohres sammt der Einströmungsöffnung für Gas wird durch ein Charnier-Gelenk bewerkstelligt. Das Umlegen kann bis zur Horizontale oder selbst bis zur Tischplatte geschehen und gewährt den Vortheil, dass man die Höhe mancher Apparate reduciren und diese handlicher gestalten kann, wenn man noch einen sehr niedrigen Dreifuss verwendet. Ein kleines, zum Brennerrohr passendes und gebogenes Röhrchen wird dem Brenner beigegeben und wird bei umgelegtem Rohr so verwendet, dass die Flamme eine vertical aufwärts gehende Richtung erhält; auch kann die Flamme seitlich oder abwärts gerichtet werden je nach Stellung des Aufsatzes.

Ausser zur Erzielung höherer Heizeffecte eignet sich der Brenner auch für schwache Erwärmung. Man bringt über die Gasausströmungsöffnung ein Drahtnetz und kann dann eine sehr kleine Flamme erzielen. Neben dem erwähnten Aufsatz ist dem Brenner noch ein zweiter beigegeben. Derselbe hat oben die Form einer kreisrunden Platte, welche mit einer grösseren Anzahl Bohrungen versehen ist, die den Zweck haben, die Wärme auf eine grössere Fläche zu vertheilen.

Einen neuen Trockenkasten beschreibt H. Thoms.[2]) Auf Veranlassung des Verfassers hat die Firma Gustav Christ & Co. einen Dampftrockenschrank für eine Temperatur von 105^0 hergestellt, welcher statt des üblichen Verschlusses mit einem leicht zu bewegenden und gut schliessenden Klappdeckel, der beim Oeffnen nach vorn herunter in eine horizontale Lage kommt, versehen ist. Letzteren empfiehlt Thoms nun auch für Heissluftttrockenschränke.

Um in diesem Trockenkasten Filter auf Trichtern zu trocknen, empfiehlt er anstatt der häufig üblichen, in einem Falz verschiebbaren, gelochten Platten, die häufig nur schwer in dem Falz gehen und so die Trichter starken Stössen aussetzen, einen Einsatz, der auf dem Boden stehend leicht aus- und eingeschoben werden kann. Auf diesem können die Trichter in federnde Hülsen eingesetzt werden.[3])

---

1) Pharm. Centralhalle **42**, 447.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 4252.

3) Diese Luftbäder liefert Paul Altmann in Berlin.

Eine Abänderung des Küster'schen Schwefelwasserstoffapparates[1]) bespricht G. Frerichs[2]). Nach der Mittheilung des Verfassers zeigt die von Küster angegebene Vorrichtung den Uebelstand, dass gleich im Anfang eine zu grosse Menge Säure in das Entwicklungsgefäss gelangt, und häufig ein rückwärtiger Austritt des Gases erfolgt. Um dies zu verhindern, hat Frerichs statt der zweihalsigen Flasche B eine einfache, durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossene Flasche benutzt, an deren Boden sich ein Tubus zur Verbindung mit dem Entwicklungsgefäss befindet. Durch den dreifach durchbohrten Stopfen führt ein durch einen Hahn abschliessbares Verbindungsrohr zum höher stehenden Säurereservoir. Ein rechtwinkeliges Rohr, welches in die zweite Bohrung gesteckt ist, ist aussen durch Schlauch und Quetschhahn abgeschlossen, in der dritten Bohrung steckt ein Rohr, das ein Bunsenventil enthält und wohl den Eintritt von Luft in den Apparat, nicht aber den Austritt derselben gestattet. Auf diese Art kann man aus dem Reservoir zunächst nur eine beschränkte Säuremenge in das Zwischengefäss einfliessen lassen, dies von dem Reservoir abschliessen und doch aus ihm dann die Säure zum Ausfliessen bringen.

Um dem bei geschlossenen Hähnen sich noch entwickelnden Gas einen Ausgang zu ermöglichen, befindet sich an dem Apparat ein theilweise mit Quecksilber gefüllter Cylinder, welcher einmal mit dem Gasentwicklungsgefäss und einmal mit einem eine alkalische Flüssigkeit enthaltenden Gefäss verbunden ist.

Die oben erwähnte, zwischen Säurereservoir und Entwicklungsgefäss befindliche Flasche ist mit diesem durch ein Hahnrohr verbunden, welches in den mittleren Tubus des Entwicklungsgefässes eingeführt ist. Das Gefäss E des Küster'schen Apparates ist ganz fortgelassen.

Einen neuen Indicator, der selbst Phenolphtaleïn an Empfindlichkeit übertreffen soll, erhält E. Riegler[3]) durch Kuppelung einer alkalischen Guajacollösung mit Diazoparanitranilin.

Die trockene Substanz stellt ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver dar, von welchem 0,2 *g* in 100 *cc* Alkohol gelöst werden.[4])

Als ausgezeichneten Indicator, speciell für Ammoniak und für dunkle

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 584.
2) Archiv d. Pharmacie **239**, 118.
3) Bull. Soc. de Sciinte di Bucuresci **7**, 453; durch The Analyst **24**, 166.
4) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 591.

oder sonst gefärbte Lösungen empfiehlt H. Zellner[1]) Fluoresceïn. Carbonate verhindern die Reaction nicht. 0,4 *g* werden in 50 *cc* Alkohol gelöst und mit 30 *cc* Wasser verdünnt.

Ein mit Fluoresceïn imprägnirtes Papier für alkalische Reactionen beschreibt derselbe Verfasser[2]). Das Papier ist theurer aber auch weit empfindlicher als andere Reagenspapiere. Das Papier besitzt schwarzen Untergrund; auf diesen ist eine mit einer alkoholischen Lacklösung emulgirte Fluoresceïnlösung aufgetragen. Nach K. Dietrich[3]) ist die Empfindlichkeit des Papiers für Ammoniak 1 : 1000000.

Ueber Nessler's Reagens berichtet C. Guldensteeden Egeling.[4]) Nach der Vorschrift der niederländischen Pharmakopöe, sowie nach Kubel enthält das Reagens entweder Chlorkalium oder Chlornatrium, was nach Winkler den Nachtheil einer geringeren Empfindlichkeit haben soll, weshalb er Quecksilberjodid statt des Chlorids empfiehlt.

Der Verfasser hat vergleichende Versuche angestellt und gefunden, dass das Kubel'sche Reagens dieselbe Empfindlichkeit besitzt wie das Winkler'sche, Chloride also garnichts schaden. Das Kubel'sche Reagens ist nach Egeling noch besser als das nach der niederländischen Pharmakopöe dargestellte und unterscheidet sich von diesem durch eine geringere Menge Jodkalium, sowie dadurch, dass Kubel zu dem Reagens einige Cubikcentimeter starke Quecksilberlösung zufügt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Vorkommen und quantitative Bestimmung der Milchsäure im Wein. Nach den bisherigen Anschauungen soll die fixe Acidität des Weines vor allem durch Aepfelsäure und saure äpfelsaure Salze, neben

---

1) Pharm. Zeitung **46**, 100; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 40.

2) Pharm. Centralhalle **42**, 521.

3) Pharm. Zeitung 1901, S. 592.

4) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. Chemie en Toxicol. **12**, 118; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 27.

zurücktretenden Mengen Weinsäure und sauren Tartraten und geringen Mengen Bernsteinsäure, bedingt sein. R. Kunz[1]) fand durch qualitative Reactionen, dass die Aepfelsäure durchaus nicht in der angenommenen Menge in den meisten Weinen enthalten ist, und es ergab sich bei weiterer Fortsetzung dieser Untersuchungen, dass sich inactive Gährungsmilchsäure als normaler Bestandtheil in jedem Weine vorfindet und zwar in Mengen, welche oft weit über diejenigen anderer Säuren hinausragen. Die bisherige Annahme, dass sich grössere Mengen von Milchsäure nur in verdorbenen, milchsäurestichigen, beziehungsweise zickigen Weinen vorfinden, ist unrichtig.

Zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure bedient sich der Verfasser eines Verfahrens, welches auf der Löslichkeit ihres Baryumsalzes in einer Mischung von einem Theil Wasser und zwei Theilen 95grädigem Alkohol beruht. Die Baryumsalze der anderen hier in Betracht kommenden Säuren sind in dieser Mischung vollkommen unlöslich.

200 *cc* Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem Baryumhydroxyd versetzt und auf etwa zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit dem entstandenen Niederschlag in einen Messkolben gebracht, wieder auf 200 *cc* aufgefüllt und nach kräftigem Durchmischen filtrirt. Von dem Filtrat dampft man 150 *cc* auf dem Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz ein. Um das Abdampfen der Flüssigkeit zu erleichtern, empfiehlt es sich, das darin enthaltene überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat überzuführen.

Der Abdampfungsrückstand wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und darauf die ganze Flüssigkeit einschliesslich Niederschlag in das Extractionskölbchen eines Aetherextractionsapparates für Flüssigkeiten (sogenannten Perforators) gebracht. Der Verfasser empfiehlt als solchen eine von Schacherl herrührende Construction.

Nach 18stündiger Aetherextraction versetzt man das ätherische Extract mit 30 *cc* Wasser und verdampft den Aether unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Die wässrige Lösung bringt man nun in ein Destillationskölbchen, das mit einem mit Glasperlen beschickten Siedeaufsatz versehen ist, und destillirt die mit extrahirten

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, **4**, 673.

flüchtigen Säuren im Wasserdampfstrom ab. Die Destillation muss mit der Vorsicht geleitet werden, dass das Volumen der Flüssigkeit im Destillationskolben nicht unter 50 *cc* sinkt, und muss so lange fortgesetzt werden, bis 200 *cc* Destillat nicht mehr als 0,1 *cc* $^1/_2$ Normallauge zur Neutralisation bedürfen. Diese Grenze erscheint gewöhnlich erreicht, sobald das Gesammtdestillat 600—800 *cc* beträgt. Ein nennenswerther Verlust an Milchsäure ist bei Innehaltung dieser Arbeitsweise nicht zu befürchten.

Nach beendigter Destillation wird der Destillationsrückstand in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleïn mit überschüssigem, gepulvertem Baryumhydroxyd versetzt. Falls nach 15 Minuten währendem Erwärmen auf dem Wasserbade die alkalische Reaction bestehen bleibt, leitet man Kohlensäure ein und engt dann die Flüssigkeit durch weiteres Abdampfen auf dem Wasserbad bis auf 10 *cc* ein. Mit weiteren 40 *cc* Wasser bringt man die Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen 150 *cc*-Messkolben und füllt darauf unter leichtem Umschwenken mit Alkohol von 95 Volumprocent zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln der Flüssigkeit kann sogleich abfiltrirt werden. Vom Filtrate werden 100 *cc* bis zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Hitze mit Natriumsulfat gefällt. Die gefundene Menge Baryumsulfat entspricht dem Milchsäuregehalt von 100 *cc* Wein.

Die Identität der auf die angegebene Weise aus Wein isolirten Säure mit der inactiven Gährungsmilchsäure wies Kunz in überzeugender Weise durch die Analyse des Zinksalzes nach. Die Analyse selbst bereiteter Mischungen von bekanntem Milchsäuregehalt lieferte sehr befriedigende Resultate.

Der Milchsäuregehalt der vom Verfasser untersuchten Weine schwankte zwischen 0,12 und 0,73 *g* in 100 *cc*.

Das Verfahren, welches Mach und Portele[1]) früher zur Bestimmung der Milchsäure im Wein in Vorschlag brachten, birgt nach Kunz mehrere Fehlerquellen.

W. Möslinger[2]) theilt im Anschluss an diese Arbeit mit, dass auch ihm bereits seit 1898 der geringe Gehalt vieler Weine an Aepfelsäure und der gleichzeitig auftretende hohe Gehalt an Milchsäure

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 195.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **4**, 1120.

bekannt war. Zur quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure bediente er sich eines noch nicht näher beschriebenen polarimetrischen Verfahrens, das an eine Beobachtung von P. Walden[1]) anknüpft. Die sehr schwache und schwankende Drehung der Aepfelsäure lässt sich bei Gegenwart von Uran in alkalischer Lösung in eine constante Linksdrehung von beträchtlicher Grösse, bis zum 450 fachen Betrage der ursprünglichen Drehung verwandeln.

Die Milchsäurebestimmung gründete Möslinger gleichfalls auf die Löslichkeit des Baryumsalzes in starkem Alkohol. Aus 50 oder 100 *cc* des zu untersuchenden Weines wird in bekannter Weise die flüchtige Säure mittelst Wasserdampfs abgeblasen und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaction gegen Lackmus genau abgesättigt. Nach dem Hinzufügen von 5—10 *cc* 10 procentiger Chlorbaryumlösung wird auf etwa 25 *cc* eingedampft und mit einigen Tröpfchen Barytwasser auf's Neue genaue Neutralität hergestellt. Man fügt nun vorsichtig in geringen Mengen unter Umrühren reinsten 95 procentigen Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit etwa 70—80 *cc* beträgt, und führt den Inhalt der Schale nunmehr unter Nachspülen mit Alkohol in einen 100 *cc*-Kolben über, füllt mit Alkohol zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt gehalten wird. 80 *cc* oder mehr des Filtrats werden unter Zusatz von etwas Wasser in einer Platinschale verdampft, der Rückstand wird alsdann vorsichtig verkohlt und — ohne die Asche weiss zu brennen, was überflüssig ist — seine Alkalinität mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure in bekannter Weise bestimmt und in Cubikcentimetern Normal-Alkalilauge ausgedrückt. 1 *cc* Aschen-Alkalinität entspricht 0,090 *g* Milchsäure.

Möslinger fand im Verlauf seiner Studien, dass Moste und Jungweine frei oder fast frei von Milchsäure sind, und dass mit der Zunahme des Milchsäuregehaltes beim Ausbau des Weines eine entsprechende Abnahme der Aepfelsäure Hand in Hand geht. Die Erscheinungen, welche man als den Säurerückgang bezeichnet, documentiren sich hiernach als eine durch Mikroorganismen bedingte Spaltung der Aepfelsäure in Milchsäure und Kohlensäure.

$$\begin{array}{l} CH(OH).COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = CH_3.CH(OH).COOH + CO_2$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 2889.

Indem an Stelle der zweibasischen Aepfelsäure die einbasische Milchsäure tritt, muss die Gesammtacidität des Weines entsprechend sinken.

Schliesslich gelang es gleichzeitig W. Seifert[1]), Mikroorganismen, welche diese Umwandlung hervorzurufen vermögen, thatsächlich in reinem Zustande zu isoliren.

Bestimmung des Schmelzpunktes von Tafelleim. R. Kissling[2]) theilte ein Verfahren zur Bestimmung der Gallertfestigkeit des Leimes mit, nach welchem der Schmelzpunkt einer Leimgallerte von bestimmter Concentration ermittelt werden muss.

Den zur Ausführung dieser Bestimmung in Vorschlag gebrachten Apparat hat der Verfasser neuerdings[3]) derart modificirt, dass man den Schmelzpunkt von 6 Leimproben gleichzeitig ermitteln kann. Auf diese Form des Apparates ist der Firma J. Schober, Berlin, Musterschutz ertheilt.

Fig. 36.



Figur 36 stellt den Thermostaten dar, der zur Bestimmung des Schmelzpunktes dient. A ist ein Kupfer- oder Weissblech-Behälter, den man bei der Versuchsausführung mit 50° warmem Wasser bis zu $^2/_3$ der Höhe füllt. Mittelst einer kleinen Heizflamme wird das Wasser constant auf 50° erhalten. B ist ein auf A deckelartig aufzusetzender Behälter, dessen Boden mit einer Asbestscheibe bedeckt ist, auf der ein ringförmiger Träger für die das Thermometer und die Leimproben enthaltenden Gläschen ruht. g ist eine Glasplatte. Die Aussenwandungen

---

[1]) Zeitschrift f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 1901; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Chemiker-Zeitung **24**, 567.

[3]) Chemiker-Zeitung **25**, 264; vom Verfasser eingesandt.

des Apparates sind durch Umkleidung mit Asbestpappe gegen zu schnelle Abkühlung geschützt.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaassen: In kleine Erlenmeyerkölbchen bringt man je 15 *g* der zu prüfenden Leimproben und 30 *g* Wasser, setzt ein enges Steigrohr auf, lässt über Nacht stehen und erwärmt dann im Wasserbade bis zur völligen Lösung des Leimes. Mit den circa 40° warmen Leimlösungen beschickt man kleine, mit einer ringförmigen Marke versehene, mit Korkstopfen zu verschliessende Glascylinder und stellt letztere dann in den durch Figur 37 veranschaulichten Behälter C, dessen Boden ein Messingsieb bildet, über dem zwei mit je 7 Löchern versehene Zwischenböden angeordnet sind. Wie aus der Figur ersichtlich, befindet sich in der Mitte der das Thermometer enthaltende Cylinder, dessen Füllung aus einer Lösung besten Lederleimes in der gleichen Menge Wasser besteht. Den so beschickten Behälter lässt man 1 Stunde in Wasser stehen, dessen Temperatur auf 15° gehalten wird. Nachdem so das Thermometergefäss und sämmtliche Probecylinder auf gleiche Temperatur gebracht sind, legt man dieselben schnell in den, wie oben angegeben, vorbereiteten Thermostaten und ermittelt den Schmelzpunkt der Leimgallerten. Als solcher gilt der Wärmegrad, bei welchem die lothrechte Oberfläche der Gallerte sich zu neigen beginnt.

Fig. 37.

C

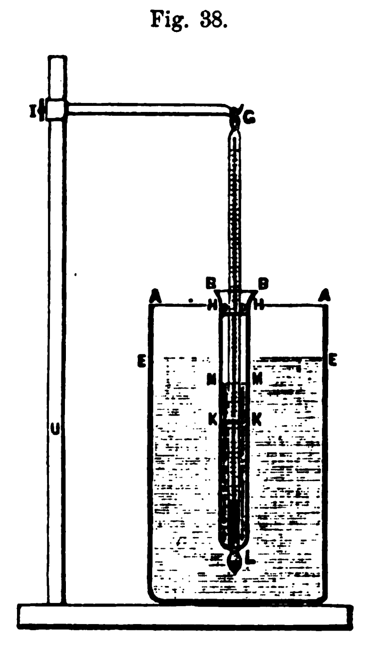
Eine Reihe von Versuchen, die auf Kissling's Veranlassung mit Hülfe dieses Apparates von H. Feith angestellt wurden, ergab nahe Beziehungen zwischen dem Schmelzpunkt und der Viscosität der Leimlösungen. Es entspricht hiernach durchschnittlich:

Einer	Viscosität	2	ein	Schmelzpunkt	von	24° C.
«	«	3	«	«	«	26° «
«	«	4	«	«	«	28° «
«	«	5	»	«	«	30° «

Bei den weitaus meisten der untersuchten 15 Leimsorten sprechen die Herstellungsweise und die sonstigen Eigenschaften dafür, dass die Schmelzpunktsbestimmung einen zuverlässigeren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte einer Leimsorte gibt als die Viscositätszahl. Einen exacten Beweis für diesen Satz zu erbringen, ist ja deshalb unmöglich,

weil man über eine zum Vergleich heranzuziehende exacte Prüfungsmethode nicht verfügt.

Fig. 38.



Einen anderen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Leimproben gab A. Klinkhardt[1]) an. Derselbe kann auch zur Ermittelung des Schmelzpunktes anderer Substanzen dienen und besteht aus einem Stativ, einem Becherglas A, einem mit Quecksilber L beschwerten cylindrischen Gläschen B, und einem in $^1/_5$ Grade getheilten Thermometer C. An diesem befindet sich Marke D, welche sich zu Anfang der Schmelzpunktsbestimmung mit der Marke H, die auf dem Gläschen angebracht ist, genau deckt. Um den Schmelzpunkt des Körpers F zu bestimmen, verflüssigt man denselben durch Erwärmen und füllt damit das Gläschen B bis zur Marke K. Darauf steckt man das Thermometer in das Gläschen, wodurch die Flüssigkeit bis zum Punkte M steigt. Jetzt stellt man das Gläschen in ein, dem Apparat beigegebenes, grösseres Glasgefäss, welches mit kaltem Wasser, am besten Eiwasser, gefüllt ist, und in welchem eine Vorrichtung angebracht ist, welche gestattet, dass das Gläschen in verticaler Stellung fixirt wird. Die Flüssigkeit erstarrt bald, so dass das Gläschen nebst Inhalt fest an dem Thermometer haftet. Inzwischen hat man das Becherglas A mit angewärmtem Wasser gefüllt. Die Temperatur ist am besten 5—10° höher als der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz. Nun hängt man das Thermometer an dem Stativ bei G auf, so dass das Gläschen in das angewärmte Wasser eintaucht, und beobachtet. Sobald sich das Gläschen nach unten bewegt, was man scharf daran sieht, dass sich die beiden Marken D und H nicht decken, nimmt man das Gläschen mit dem Thermometer heraus und bewegt letzteres in der schmelzenden Substanz so lange, bis das Quecksilber nicht mehr steigt. Dieser Punkt

[1]) Vom Verfasser eingesandtes Circular.

gibt genau den Schmelzpunkt der Substanz an. Bei einiger Uebung kann man den Schmelzpunkt bis auf 0,5 Grad genau bestimmen und in der Minute 2—3 Bestimmungen ausführen.

Zur Untersuchung von Gelatine bedient sich der Verfasser einer Lösung im Verhältniss 20:100; bei Leim empfiehlt er das Verhältniss 10:100.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche analytische Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber das Verhalten von Anilinen und Aniliden zu rauchender Salpetersäure hat Hermann Kunz-Krause[1]) Versuche angestellt. Der Verfasser führte die Versuche in der Weise aus, dass 0,2 *g* des zu prüfenden Körpers in einem geräumigen Porzellantiegel mit 3 *cc* rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,52) übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdampft wurden.

Acetanilid löst sich mit grünbrauner Farbe, die während des Eindampfens alsbald in gelbroth, dunkelroth, braun und, wenn die Flüssigkeit fast verdunste tist, in tief schwarzbraun übergeht; der Verdunstungsrückstand entzündet sich plötzlich von selbst und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme. Der nach dem Verlöschen der Flamme bleibende Rückstand riecht nach Nitrophenol und auf Zusatz von wässeriger Kalilauge nach Anilin. Die besprochene Reaction des Acetanilids lässt sich noch mit 0,15 *g* dieses Körpers ausführen, so dass man diese Reaction als Identitätsprüfung des Acetanilids verwenden kann.

Methacetin löst sich unter heftiger Reaction in rauchender Salpetersäure, doch findet unter den angegebenen Bedingungen keine Selbstentzündung statt, der Verdampfungsrückstand verbrennt erst beim Berühren mit einer Flamme.

Phenacetin löst sich gleichfalls unter heftiger Reaction in der Säure, der Rückstand ist nicht selbstentzündlich, bei der Behandlung desselben mit wässeriger Kalilauge tritt ein Geruch nach frischen Birnen auf.

Salophen liefert einen braunschwarzen, blasigen Verdunstungsrückstand, der nicht selbstentzündlich ist; beim Berühren mit einer Flamme brennt derselbe ruhig unter Russen ab.

---

[1]) Pharm. Centralhalle **39**, 865.



Ueber die phytochemische Untersuchung der Fischfangpflanze (Verbascum sinuatum L.) und einiger anderer Scrophulariaceen berichtet L. Rosenthaler.[1])

Unter dem Namen Fischfangpflanzen versteht der Verfasser solche Pflanzen, die ihrer Bestandtheile wegen beim Fischfange Verwendung finden; sie dienen, wenn sie ungiftig sind, als Lockmittel, wenn sie giftig sind, als Betäubungsmittel der Fische. Auf Anregung von Schaer hat Rosenthaler Verbascum sinuatum L. einer Untersuchung unterzogen, da, wie sich bei der Voruntersuchung herausstellte, die Früchte das wirksame Princip, ein Saponin, enthielten, so hat der Verfasser diese besonders berücksichtigt.

Zur quantitativen Bestimmung des Saponins in den Verbascum-Früchten verfährt man nach dem Verfasser in folgender Weise:

10 *g* der gepulverten, lufttrocknen Früchte behandelt man im Extractionsapparate mit Aether, bis derselbe keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterlässt. Die entfetteten Früchte erschöpft man dann durch Kochen mit Wasser und dampft die Filtrate unter Zusatz von Magnesiumoxyd zur Trockne ein. Den fein zerriebenen Rückstand kocht man viermal mit dem zwanzigfachen seines Gewichtes Alkohol von 95 % aus, zieht den jetzt verbleibenden Rückstand mit heissem Wasser aus, filtrirt, dampft das Filtrat unter Zusatz von Magnesia zur Trockne und behandelt den nun bleibenden Rückstand noch zweimal wie oben mit Alkohol. Die vereinigten alkoholischen Auszüge dampft man ein, nimmt das Saponin mit absolutem Alkohol auf, verdunstet die Lösung wieder und trocknet das zurückbleibende Saponin bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Die lufttrocknen Früchte ergaben im Durchschnitt 6,13 % Saponin.

Das durch zweimalige Magnesiareinigung gewonnene Saponin ist rein weiss und verliert beim Erhitzen auf 120° seine Farbe nicht; krystallisirt konnte es nicht erhalten werden. Von den meisten anderen Saponinarten unterscheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol und weiter dadurch, dass seine Lösung weder mit gesättigtem Barytwasser noch mit Bleiessig einen Niederschlag gibt. Es besitzt die für die Saponinkörper bezeichnenden Eigenschaften: seine Lösung schäumt stark und löst die rothen Blutkörperchen auf. Das Verbascum-Saponin besitzt in hervorragendem Grade die Eigenschaft, in Lösung pulverförmige Körper suspendirt zu erhalten. Auf das Krystalli-

---

[1]) Archiv d. Pharmacie **240**, 57.

sationsvermögen selbst gut krystallisirender Körper wirkt das Saponin in auffallender Weise ein, es verzögert das Anschiessen von Krystallen aus einer in der Hitze gesättigten Borsäurelösung und lässt Salicylsäure aus heiss gesättigter Lösung nur mikrokyrstallinisch ausfallen. Es scheint optisch inactiv zu sein, schmeckt kratzend und wirkt Niesen erregend.

Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlässt es eine sehr schwer verbrennliche Kohle, die beim weiteren Erhitzen allmählich unter Hinterlassung von wenig Asche verbrennt.

Das Verbascum-Saponin ist leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Weingeist jeder Stärke und Methylalkohol; schwer löslich in Amylalkohol und Aceton; unlöslich in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Essigäther.

Die Lösungen des Verbascum-Saponins reagiren neutral. Streut man es in concentrirte Schwefelsäure, so umgeben sich die Theilchen des Saponins mit gelbrothen Höfen, die gelbrothe Strahlen in die Flüssigkeit aussenden, während sich die Flüssigkeit allmählich violett färbt; diese Färbung hält im unbedeckten Uhrglase etwa zwei Tage an und verschwindet unter Abscheidung schwärzlicher Substanzen. Durch Zusatz von Wasser wird die Violettfärbung aufgehoben.

Benutzt man bei dieser Reaction Schwefelsäure, die Kaliumpermanganat oder Chromsäure enthält, so umgibt sich das Saponin mit einem schwarzen Hof und die Flüssigkeit nimmt allmählich eine blaugrüne Färbung an.

Rauchende Salpetersäure färbt das Saponin kirschroth, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb.

In Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht löst sich das Saponin klar, beim Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit.

Saponinlösung verändert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte nicht, beim Erhitzen tritt Reduction ein.

Mit Eisenchloridlösung versetzt, bleibt Saponinlösung klar und trübt beim Erwärmen.

Mit Millon'schem Reagens gibt die Saponinlösung in der Kälte eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet.

Beim Kochen des Saponins mit alkoholischer Kalilauge tritt eine sichtbare Veränderung nicht ein, auch dann nicht, wenn man die Flüssigkeit nach dem Erkalten ansäuert. Versetzt man die Saponinlösung mit Brom so tritt nur Gelbfärbung ein.

Das Saponin wird beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren leicht gespalten; Emulsin ist ohne Einwirkung. Saponinlösung reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen nicht.

Gegen Lösungen von Ferro- und Ferridcyankalium, Ferrosulfat, neutralem und basisch essigsaurem Blei, Baryumhydroxyd, Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak, Kobaltnitrat, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat ist die Saponinlösung indifferent.

Die aus der Elementaranalyse abgeleitete Formel ist $C_{17}H_{26}O_{10}$. Nach einer mit der Acetyl-Verbindung vorgenommenen Molecular-Gewichtsbestimmung wird die Formel vielleicht richtiger durch $C_{68}H_{104}O_{40}$ ausgedrückt.

Ueber Corydalisalkaloide berichtet J. Gadamer[1]) in einer sehr interessanten und ausführlichen Abhandlung.

Die Wurzelstöcke von Corydalis cava sind schon sehr häufig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, erwähnenswerthe Erfolge erhielten jedoch erst Dobbie und Lauder, Freund und Josephi und namentlich E. Schmidt und seine Schüler Noelle, Ziegenbein und Martindale[2]).

Die genannten Forscher haben durch ihre Arbeiten fünf Alkaloide isolirt, nämlich:

Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$ . . .	Schmelzpunkt	134,5°
Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ . . .	«	238—239°
Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$ . . .	«	216—217°
Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$ . . .	«	199°
Corytuberin $C_{19}H_{25}NO_4$ . . .	«	über 200°.

Ausserdem hat E. Merck noch auf ein sechstes amorphes Alkaloid, das Corydin, aufmerksam gemacht. Es soll von starker physiologischer Wirkung sein. Da der Schmelzpunkt dieses Körpers zwischen 65—75° liegt, so dürfte dieses Corydin kaum als einheitliche Verbindung anzusehen sein.

J. Gadamer hat nun vor etwa 3 Jahren die Untersuchung über die Corydalisalkaloide wieder aufgenommen, um die vielfach zwischen den Angaben der einzelnen Autoren bestehenden Widersprüche aufzuklären und namentlich, um zu sehen, ob mit den bis jetzt isolirten Alkaloiden die Anzahl der Basen in Corydalis cava erschöpft ist. Die Methode,

---

1) Archiv d. Pharmacie **240**, 19.

2) Litteraturzusammenstellungen finden sich im Archiv d. Pharmacie 1896, S. 492 und 1898, S. 212; vergl. auch diese Zeitschrift **38**, 505 und **36**, 73.

welche der Verfasser zur Darstellung der Basen benutzt hat, beruht hauptsächlich auf zwei bekannten Principien, dem der fractionirten Krystallisation und dem der partiellen Sättigung; bezüglich der Einzelheiten des ziemlich complicirten Darstellungsverfahrens muss ich auf das Original verweisen und mich darauf beschränken, in Nachfolgendem eine schematische Uebersicht über die Darstellung der Alkaloide zu geben.

I. Beim Ausschütteln des ammoniakalischen Extractes gehen in Aether über:

A. Krystallisirte Basen. Sie werden durch Auskochen mit ungenügenden Mengen Alkohol getrennt und dabei der Reihe nach erhalten.

1. Corydalin,
2. Bulbocapnin,
3. Corycavin
4. Corybulbin.

B. Amorphes Basengemisch (Corydin Merck?). Sie werden getrennt durch fractionirte Salzbildung.

Man erhält dabei der Reihe nach von den schwächsten Basen anfangend:

a) Krystallisirte Basen.

1. Corydalin, 2. Corybulbin, 3. Isocorybulbin	schwache Basen
4. Corycavamin 5. Corycavin	mittelstarke Basen
6. Corydin 7. Bulbocapnin	starke Basen

8. Base vom Schmelzpunkt 135°, nicht identisch mit Corydalin, von noch unbekannter Stärke.

b) Amorphe Basen.

1. Eine amorphe Base, deren Hydrochlorid gut krystallisirt, von mittelstarkem Basencharakter;
2. amorphe Base, deren Salze ebenfalls amorph sind, nicht einheitlicher Natur.

II. Von Aether nicht aufgenommen, aus dem syrupdicken Extract durch wenig Chloroformzusatz abgeschieden wird das Corytuberin.

Demnach enthalten die Wurzelknollen von Corydalis cava mindestens 11 verschiedene Alkaloide, vielleicht ist ihre Anzahl noch grösser, so dass man Corydalis cava dem Papaver somniferum an die Seite stellen kann. Auffallend ist, dass unter der grossen Zahl von Alkaloiden das Protopin, welches als das Leitalkaloid der Papaveraceen und Fumariaceen angesehen werden darf, bisher noch nicht aufgefunden werden konnte. Ob es wirklich in Corydalis cava fehlt oder von der Masse der übrigen Alkaloide nur verdeckt wird, ist noch unentschieden. Gadamer hält es nicht für ausgeschlossen, dass die Stelle des Protopins durch ein anderes ihm nahe stehendes Alkaloid in Corydalis cava vertreten wird, nämlich durch das Corycavamin, welches vielleicht ein Homologes des Protopins darstellt, wie die Formeln zeigen:

$$C_{20}H_{19}NO_5 = \text{Protopin}$$
$$C_{21}H_{21}NO_5 = \text{Corycavamin.}$$

Behufs Aufklärung dieses Punktes stellt der Verfasser Mittheilungen in Aussicht und hofft, durch eingehende Untersuchung des Krautes von Corydalis cava, welches nach Battandier[1]) Protopin enthalten soll, zum Ziele zu gelangen.

Bei der Untersuchung der im krystallisirten Zustande erhaltenen, also sicher einheitlichen Basen, hat der Verfasser ihr Verhalten gegen Jod studirt, welches eine hervorragende Rolle spielt. Es ergeben sich hierbei drei Gruppen mit ganz charakteristischen Eigenschaften nämlich:

1. Die Gruppe des Corydalins, schwache Basen, die bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung in berberinartige Verbindungen übergehen. Hierher gehören das Corydalin, das Corybulbin und Isocorybulbin.

2. Die Gruppe des Corycavins, mittelstarke Basen, gegen Jodlösung nicht beständig, sie umfasst das Corycavin und Corycavamin.

3. Die Gruppe des Bulbocapnins, die relativ stärksten Basen, welche von Jodlösung zwar oxydirt werden, aber wahrscheinlich wegen der freien Hydroxylgruppen gut charakterisirte Oxydationsproducte bisher nicht lieferten; hierher gehören Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin.

Auf die bei diesen interessanten Versuchen erhaltenen Resultate kann ich hier nur hinweisen.

---

[1]) Comptes rendus **114**, 1122, (1892).

Ueber die quantitave Bestimmung von Colchicin berichten H. M. Gordin und A. B. Prescott[1]). Man erschöpft 25 *g* der gepulverten Droge in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate 2 Stunden lang mit Alkohol von 95 %, destillirt den Alkohol vollständig ab, nimmt den öligen Rückstand mit etwa 10 *cc* heissem Wasser auf und bringt die Flüssigkeit ohne Filtration in einen kleinen Scheidetrichter. Den Extractionsapparat wäscht man einige Male mit wenig heissem Wasser aus und bringt das Waschwasser ebenfalls in den Scheidetrichter, in welchen man jetzt vorsichtig 2—3 *cc* Petroläther giesst, indem man dafür sorgt, dass die an den Gefässwandungen haftenden Oeltropfen gelöst werden. Nach 15 bis 20 Minuten werden sich die Schichten getrennt haben. Die wässrige Schicht lässt man aldann in einen Kolben von 100 *cc* Inhalt ab und spült die Ausflussröhre einige Male mit kleinen Mengen Wasser nach. Nun bringt man etwa 10 *cc* Wasser in den Trichter. schüttelt stark, giesst den Inhalt in eine kleine Schale und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade bis sich der Petroläther verflüchtigt hat. Man bringt die Flüssigkeit in den Scheidetrichter zurück, setzt 2—3 *cc* Petroläther zu und behandelt, wie oben beschrieben. Das Waschen des Oeles mit Wasser wiederholt man in dieser Weise noch einmal, wonach alles Colchicin aus dem Oele entfernt ist.

Man bringt jetzt den trüben Kolbeninhalt auf 100 *cc*, setzt 1—2 *g* Talkpulver zu, schüttelt gut durch und filtrirt den ganzen Inhalt durch ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrate bringt man 80 *cc* in einen Scheidetrichter und schüttelt dreimal mit je 30 *cc* Chloroform aus. Die Chloroformlösung filtrirt man durch ein kleines, trockenes Filter in einen Kolben und destillirt das Chloroform vollständig ab. Zu dem Colchicinrückstande setzt man 10 *cc* Wasser und verflüchtigt das Chloroform, indem man durch die im Wasserbade erhitzte Flasche einen lebhaften Luftstrom leitet. Die Bestimmung des Colchicins kann entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch ausgeführt werden.

Das fette Oel von Semen Coccognidii hat W. Peters[2]) untersucht. Der Gehalt der von dem Verfasser untersuchten Samen an Oel beträgt 36—37 %. Das Oel ist von grünlich-gelber Farbe, besitzt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,9237 und trocknet, in dünner Schicht

---

[1]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **21**, 58.
[2]) Archiv d. Pharmacie **240**, 56.

an der Luft ausgebreitet, zu einer firnissartigen Masse ein. Die Verseifungszahl beträgt 196—197; die Jodzahl liegt bei 18stündiger Einwirkung der Jodlösung zwischen 125,9—126,3; die Acetylsäurezahl ist 191,5, die Acethylverseifungszahl 209,1, die Acetylzahl mithin 17,6.

Von festen Fettsäuren konnte der Verfasser nur Palmitin- und Stearinsäure nachweisen; die flüchtigen Fettsäuren enthalten neben Oelsäure auch Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure.

Ueber die Prüfung der medicinischen Seifen auf ihren Gehalt an Arzneimitteln macht A. Schneider[1]) beachtenswerthe Vorschläge.

In qualitativer Hinsicht hat man zunächst darauf zu achten, ob der zugesetzte Arzneistoff gleichmässig vertheilt und in feinster Pulverform vorhanden ist, was man durch Betrachtung einer frischen Schnittfläche mittels der Lupe und Benetzen mit entsprechenden Reagentien erreichen kann.

Um die quantitative Bestimmung der den Seifen incorporirten Arzneimittel auszuführen, muss man je nach der Natur der zu isolirenden Körper verschiedene Wege einschlagen; die schliesslich erhaltenen Arzneistoffe sind nach der Wägung auf Identität und Reinheit zu prüfen. Für die Bestimmung der nachfolgenden Körper gibt der Verfasser specielle Prüfungsvorschriften an:

1. Unlösliche Stoffe (Zinkoxyd, Schwefel, Marmor, Bimsstein, Speckstein, Sand, Sägespäne). Man löst 5 *g* der Seife in 50 *cc* Wasser und 50 *cc* Alkohol unter Anwendung von Wärme, filtrirt vom unlöslichen Rückstand ab, welchen man auswäscht, trocknet und wägt.

2. Enthält die Seife Schwefel in Form von Schwefelleber, so löst man 5 *g* des Präparates in 50 *cc* Wasser und 50 *cc* Alkohol unter Zusatz von Aetzkali (um Mehrfach-Schwefelalkali in Einfach-Schwefelalkali überzuführen), verdünnt mit Wasser auf 400 *cc*, fällt die Seife durch Zusatz von Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat im Ueberschuss aus und füllt schliesslich auf 500 *cc* auf. In einem entsprechend kleinen Antheile des Filtrates bestimmt man entweder mittelst Bleiacetats und Essigsäure oder Nitroprussidkaliums das Schwefelalkali colorimetrisch.

3. Flüchtige Stoffe. 5 *g* der Seife löst man in 100 *cc* Wasser, fällt durch einen Ueberschuss von Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat die Seife aus und destillirt im Wasserdampfstrome. Das Destillat erschöpft man mit Aether, nach dessen Verdunstung Kampher, Thymol,

---

[1]) Pharm. Cenralhalle **39**, 597.

Naphtol, Phenol und Salicylsäure zurückbleiben. Carbol- und Salicylsäure lassen sich auch im Destillat direct colorimetrisch mit Hülfe von Eisenchlorid bestimmen.

4. In Alkohol lösliche Stoffe. Man löst 5 *g* des Präparates in 50 *cc* Alkohol, fällt durch Zusatz von concentrirter Chlorcalciumlösung die Seife aus und destillirt nach der Filtration den Alkohol ab. Im Destillationsrückstande finden sich Körper wie Tannin, Pyrogallussäure, Resorcin, ferner Theer, Ichthyol, Perubalsam, soweit nicht von den letztgenannten flüchtige Antheile mit den Alkoholdämpfen übergegangen sind.

5. In Wasser lösliche Stoffe isolirt man durch Lösen von 5 *g* des Präparates in 500 *cc* Wasser, Ausfällen der Seife durch Calciumchlorid und Prüfen des Filtrates in passender Weise.

6. Chrysophansäure und solche enthaltende Drogen (Chrysarobin, Rhabarber). Man behandelt 5 *g* der Seife unter Zusatz von 10 *cc* Ammoniak wie unter 5. angegeben. Das Filtrat kann man direct zur colorimetrischen Vergleichung benutzen.

7. Metallisches Quecksilber. Man löst die Seife in wenig Wasser und schüttelt diese Lösung mit Salzsäure und Benzin; die weitere Behandlung führt man nach der für graue Quecksilbersalbe üblichen Methode aus.

8. Zur Glycerinbestimmung verfährt man ähnlich, wie bei der Wein- und Bieranalyse. Man fällt die Seife durch Magnesiumsulfat aus der Lösung, verdampft das Filtrat vorsichtig unter Zusatz von Sand und nimmt den Rückstand mit Aetheralkohol auf. Nach E. Dieterich muss man hierbei auf Ersatz des Glycerins durch Zucker achten.

9. Zur Bestimmung von Lanolin und anderen Cholesterinestern, welche man behufs der sogenannten Ueberfettung den Seifen zusetzt, behandelt man eine concentrirte Lösung der Seife mehrmals vorsichtig mit Benzin (Schütteln muss man vermeiden); das abgesonderte Benzin hinterlässt beim Verdunsten die Cholesterinester.

Berichtigung.

Im Jahrgang **39** dieser Zeitschrift, Seite 41, Zeile 16 von oben und Seite 579, Zeile 13 von oben lies: „L. N. Vandevyver“ statt „L. N. Vandenvyver“, beziehungsweise „L. N. Vandevyer“.

Vereinfachte Elementaranalyse.

Von

M. Dennstedt.

(Aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.)

Im Jahre 1897 ist bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Hamburg von mir zuerst in einem Vortrage über eine Vereinfachung der organischen Elementaranalyse berichtet worden. Die Methode, die anfänglich wie jedes neue Verfahren noch mit gewissen Mängeln und unnöthigen Complicationen behaftet war, ist jetzt seit fünf Jahren im hiesigen Laboratorium ausschliesslich im Gebrauch und hat in dieser Zeit noch weitere Verbesserung und Vereinfachung erfahren, so dass sie nunmehr, was Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung anbetrifft, von keiner andern übertroffen, was aber Billigkeit und Einfachheit anbetrifft, von keiner erreicht wird.

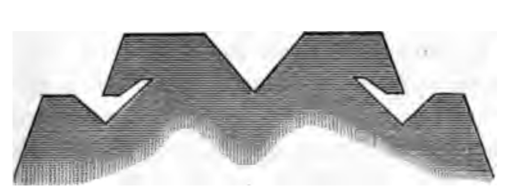
Bei der Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten, die an sich oft unbedeutend erschienen und trotzdem viel Geduld und Arbeit erforderten, bin ich in dieser ganzen Zeit in wirksamster Weise von dem wissenschaftlichen Hülfsarbeiter des Instituts, Herrn F. Hassler, unterstützt worden, dem auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen, mir ein besonderes Vergnügen ist.

Ich will mich im Folgenden nicht auf die früheren Veröffentlichungen beziehen und auch nicht näher darauf eingehen, welche Veränderungen gegen früher eingetreten sind und aus welchen Gründen sie vorgenommen wurden, sondern das Verfahren möglichst kurz und einfach so beschreiben, wie es sich im Laufe der Jahre entwickelt hat, so dass Jeder, ohne auch die früheren Veröffentlichungen zu kennen, und ohne besondere Anleitung im Stande ist, danach zu arbeiten.

Ein Verbrennungsofen ist überflüssig; die einfache Vorrichtung, die an seiner Stelle dient, besteht aus zwei Stützen aus 1,5 *mm* starkem Eisenblech von 20,5 *cm* Höhe und etwa 13—14 *cm* grösster Breite.

Der Fuss, mit dem eine solche Stütze fest auf dem Tische aufsteht, wird dadurch gebildet, dass man an der einen unteren Seite des ursprünglich 24,5 *cm* hohen Eisenblechs durch 3 parallele, etwa 4 *cm* tiefe Einschnitte 4 schmale Streifen bildet, von denen immer abwechselnd der eine nach rechts, der andere nach links rechtwinklig umgebogen wird. Im oberen Rande der Stütze befindet sich in der Mitte ein rechtwinkliger Einschnitt zur Aufnahme einer eisernen Rinne, die aus einem gewöhnlichen Winkeleisen von 2 *cm* Schenkellänge und 2 *mm* Dicke geschnitten ist. An jeder Seite des oberen Stützenrandes ist ein Einschnitt ausgespart, der je ein ebenfalls 2 *mm* starkes Winkeleisen, dessen Schenkel aber nur die Länge von 1 *cm* haben, aufnehmen kann. Der obere Rand der Stütze wird durch Figur 39 in natürlicher Grösse wiedergegeben.

Fig. 39.



Das mittlere Winkeleisen, welches das Verbrennungsrohr aufnehmen soll, ist 80 *cm* lang und wird mit dünnem Asbestpapier ausgelegt. Man stellt die beiden Stützen in einer Entfernung von etwa 70 *cm* von einander auf, so dass die Rinne beiderseits 5 *cm* hervorragt. In die seitlich ausgesparten Ausschnitte legt man nun die beiden kleineren, nur etwa 74 *cm* langen Winkeleisen, sie dienen zur Aufnahme der von Fritzsch[1]) stammenden, mit Asbest ausgefütterten Eisendächer. Von diesen Dächern braucht man 2 Stück von 25 *cm* und 2 Stück von 12 *cm* Länge. Hiermit kann der ganze Raum zwischen den beiden Stützen zugedeckt werden. Unter den mittleren Theil der inneren Rinne, wo die stärkste Erhitzung stattfindet, legt man ein Stück /V\ förmig gebogenes, etwa 1,5 *cm* breites Bandeisen, das mit seinen Enden auf den äusseren Rinnen ruht und sich leicht nach rechts oder links verschieben lässt. Das Verbrennungsrohr ist absichtlich lang gewählt, 86 *cm*, damit es für alle Fälle dienen kann; es ragt also auf beiden Seiten noch 3 *cm* über die eiserne Rinne hervor.

Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrom mit platinirtem Quarz als Contactsubstanz. Um diesen herzustellen, werden faustgrosse Quarzstücke im Perrot'schen Ofen zur hellen Rothgluth erhitzt und dann plötzlich in kaltem Wasser abgeschreckt. Der Quarz wird dadurch etwas porös und mürbe und lässt sich leicht zu erbsen- bis bohnengrossen

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharm. **294**, 83.

Stücken zerbrechen. Man legt die Stücke in eine 10 procentige Platinchloridlösung, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, dampft dann vollständig zur Trockne und glüht über dem Gebläse bis zur völligen Zersetzung des Platinchlorids. Die Quarzstücke zeigen nach dem Erkalten einen stahlgrauen Ueberzug von Platin und lassen sich leicht auf ihre Wirksamkeit prüfen. Zu dem Zweck hält man ein Stück mit einer Zange in die Bunsenflamme, bis es lebhaft glüht; löscht man dann die Flamme durch momentanes Zusammendrücken des Schlauches aus, so muss der Quarz in dem Leuchtgasstrom weiter glühen. Thut er das nicht, so muss er noch ein zweites Mal mit Platinchlorid getränkt werden. Man bringt von dem so präparirten Platinquarz kleinere und grössere Stücke in die Mitte des Verbrennungsrohrs, so dass sie dort etwa 6—8 *cm* ausfüllen. Hinter dem platinirten Quarz, das heisst der Sauerstoffquelle zugewendet, werden noch circa 3 *cm* des Rohrs mit reinen weissen Quarzstücken beschickt; damit ist das Verbrennungsrohr für Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff enthalten, vorbereitet.

Der für die Verbrennung nothwendige Luft- und Sauerstoffstrom wird am einfachsten erzeugt mit Hülfe von je höchstens 5 *l* fassenden Flaschen, die dicht über dem Boden mit einem Tubus versehen und mit einem, etwa $^1/_2$ *m* langen Gummischlauch verbunden sind. Beide Flaschen sind halb mit Wasser gefüllt; indem man die eine in die Höhe hebt, lässt sich aus der andern die Luft verdrängen. Wenn man die eine Flasche durch ein in einen Gummistopfen eingesetztes, knieförmiges Rohr mit der Sauerstoffbombe oder mit einem Sauerstoffentwicklungsapparat in Verbindung bringt und die andere Flasche senkt, lässt sie sich leicht mit Sauerstoff füllen; man schliesst dann das Zuleitungsrohr mit einem Quetschhahn und bringt den Sauerstoff durch Heben der andern Flasche unter Druck. Für eine Verbrennung werden 3—4 *l* Sauerstoff gebraucht.

Das zweite Flaschenpaar wird für die Luftzufuhr in ähnlicher, selbstverständlicher Weise vorbereitet.

Die besten und billigsten Apparate zum Trocknen des Sauerstoffs und der Luft sind gewöhnliche Trockenthürme. Das Gas tritt in das untere, etwa 1—2 *cm* hoch mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Gefäss durch den angeschmolzenen, mit einem Gummistopfen verschlossenen Tubus. Durch den Stopfen geht ein zweimal in stumpfem Winkel gebogenes Glasrohr so, dass es eben in die Schwefelsäure taucht. Das

durch die Schwefelsäure vorgetrocknete Gas steigt durch die Einschnürung in den oberen Theil des Thurms, der zur Hälfte mit gutem Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist, die obere Oeffnung des Thurmes ist mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein knieförmig gebogenes Glasrohr trägt. Zwei so vorbereitete Thürme werden oben mit einem gabelförmigen Rohr verbunden, so dass nach Wahl Sauerstoff oder Luft hindurch geleitet werden kann. Jeder Thurm trägt beim Gaseingang einen Quetschhahn.

Die alte, oft bestrittene, für viele Sorten aber zutreffende Behauptung Liebig's von der Hygroskopicität des Kautschuks macht sich mit der heutzutage stetig zunehmenden Verschlechterung der Handelswaare immer unliebsamer bemerkbar und hat im hiesigen Laboratorium mehrfach zu Unzuträglichkeiten geführt. Nachdem nämlich lange Zeit bei zahlreichen Analysen stets circa $^1/_2$ % Wasser zu viel gefunden war, wurde durch blinde Versuche festgestellt, dass die im Verlauf einer Verbrennung regelmässig 2—4 *mg* betragende Zunahme des Chlorcalciumrohrs aus dem zwischengeschalteten Kautschukschlauch stammte. Man findet häufig Schläuche, die namentlich in neuem Zustande beim Durchleiten von Gasen lange Zeit Wasser abgeben. Besonders ein dickwandiger, schwarzer Gummischlauch zeichnete sich in dieser Beziehung unliebsam aus.

Es wurde daher ein für alle Mal noch ein Chlorcalciumrohr hinter die Thürme geschaltet, das durch den Stopfen gehend direct in das Verbrennungsrohr mündet und die letzten Spuren von Feuchtigkeit aufnimmt. Es bleibt unendlich lange brauchbar, ohne dass es neu gefüllt zu werden braucht. Der die Trockenthürme mit diesem Chlorcalciumrohr verbindende Schlauch ist mit einem Schraubenquetschhahn versehen.

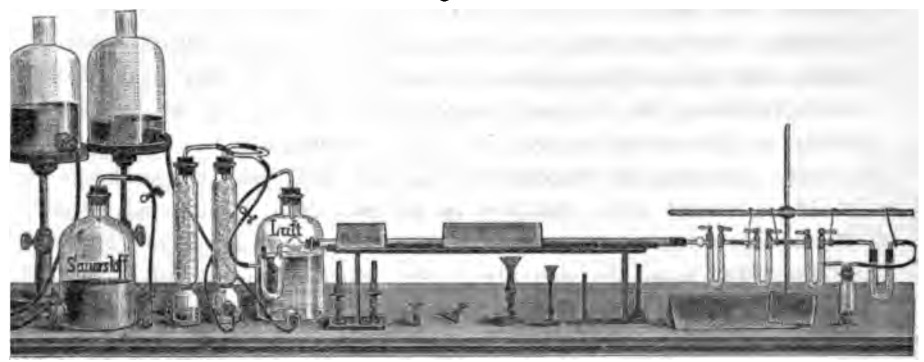
Auch die Kautschukstöpsel sind nicht minder gefährlich; bei neuen Stöpseln findet man in blinden Versuchen nicht nur Zunahme des Chlorcalciumrohrs, sondern auch der Kaliapparate, offenbar herrührend von Spuren flüchtiger organischer Substanzen. Man schützt sich gegen diesen Fehler dadurch, dass man alle Kautschukstöpsel vor dem ersten Gebrauch bei 100° oder besser im Vacuum bei 70° einige Stunden trocknet, auch dadurch, dass man den vorderen Stöpsel stets sofort nach jeder Verbrennung in den Exsiccator legt.

Als Absorptionsapparat für das bei der Verbrennung gebildete Wasser dient ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr, dessen einer Schenkel, um es leichter füllen zu können, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel

geschlossen werden kann. Die Kohlensäure wird durch Natronkalk absorbirt, der sich ebenfalls in mit eingeriebenen Glasstöpseln versehenen U-Röhren befindet. Man schaltet deren 2 hinter einander, wovon die eine nur mit Natronkalk, die andere zu $^2/_3$ mit Natronkalk, zu $^1/_3$ mit Chlorcalcium gefüllt ist. Das erste Natronkalkrohr muss nach jeder zweiten Verbrennung frisch gefüllt werden, wobei man auf peinliche Reinheit der eingeriebenen Stopfen Obacht zu geben hat, weil sie sonst nicht dicht schliesen; man fettet sie mit einem Hauche von Vaselin ein. An das zweite Natronkalkrohr wird noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumschutzrohr angeschlossen und daran ein kleines Gefäss mit einer verdünnten Palladiumchlorürlösung als Gaszähler. Die sämmtlichen Absorptionsröhren sind an einem wagerecht eingespannten Glasstabe mit Hülfe kleiner Haken von starkem Messingdraht aufgehängt.

Die Verbrennung geschieht mit Hülfe von 3 Bunsen- oder Teclubrennern von mindestens 11—12 *mm* Rohrweite, sie sind mit aufsetzbarem, engem Spalt von etwa 5 *cm* Länge versehen. Zur Erwärmung des Rohrs genügen ausserdem zwei kleine Bunsenbrenner von etwa 8 *mm* Rohrweite. Die ganze Einrichtung ist in Figur 40 wiedergegeben.

Fig. 40.



Vor Beginn der Verbrennung ist das Rohr auszutrocknen, das geschieht, indem man die fünf vorhandenen Brenner mit kleinen Flammen gleichmässig unter das Rohr vertheilt, sämmtliche Dächer aufsetzt und $^1/_4$ Stunde einen langsamen Luftstrom hindurchgehen lässt, dann löscht man die Flammen aus und lässt im Luftstrom erkalten. Inzwischen werden die Apparate und die Substanz gewogen.

Das Abwägen der Substanz geschieht stets in Porzellanschiffchen, die sich in verschliessbaren Wägegläschen befinden, die Substanzen

werden immer in den Schiffchen und Wägegläschen bis zu constantem Gewicht getrocknet und im geschlossenen Wägeglas auf die Wage gebracht. Auch die hygroskopischsten Substanzen haben dann keine Gelegenheit Wasser aus der Luft aufzunehmen, da sich das Einbringen in das Verbrennungsrohr im Moment vollziehen lässt.

Der Verlauf der Verbrennung ist von der Zusammensetzung der Substanz abhängig. Einfachster Fall: Die Substanz enhält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff. Die gewogene Substanz wird in das Rohr, das schon mit den Absorptionsapparaten versehen ist, eingebracht, indem man die Schiffchen mit der Pincette aus dem Wägegläschen herausnimmt, in das Rohr einschiebt und mit einem Glasstabe vorwärts rückt.

Für die Aufstellung des Schiffchens hat man etwa 30 *cm* zur Verfügung. Dieser lange Raum ist nöthig, weil man auf Substanzen verschiedenster Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit eingerichtet sein muss.

Ist die Substanz schwer flüchtig oder schwer zersetzbar, so geht man mit ihr bis nahe an den Quarz, auf jeden Fall aber dazwischen mindestens einen Raum von 2—3 *cm* frei lassend. Ist die Substanz leicht flüchtig, so muss man mit ihr möglichst weit der erhitzten Stelle fern bleiben, doch darf man dem Gummistopfen nicht näher als 6—8 *cm* kommen. Wie weit man sich mit den Substanzen dem Quarz nähern kann, lernt sich bald nach einiger Uebung; anfangs, so lange man noch wenig Erfahrung hat, thut man gut, vorsichtig zu sein und die Substanz lieber zu entfernt als zu nahe dem Quarz aufzustellen.

Ist die Substanz eingebracht und das Rohr wieder geschlossen, so ist dieses auf seine Dichtheit zu prüfen. Man beginnt mit dem Durchleiten des Sauerstoffs, den man etwa unter einem Druck von 25 bis 30 *cm* stehen lasse, die eine Flasche des Sauerstoffapparats ist dementsprechend zu heben, schliesst dann den zweiten Hahn des zweiten Natronkalkrohrs und, nachdem man zur Ausgleichung des Drucks kurze Zeit gewartet hat, auch den hinter den Trockenapparaten sitzenden Quetschhahn. Man lässt jetzt den ganzen Apparat einige Minuten in Ruhe und dreht dann den Hahn des Natronkalkrohrs wieder auf. War das Rohr dicht, so müssen durch die Palladiumchlorürlösung kurze Zeit Gasblasen austreten. Ist das nicht der Fall, das Rohr also undicht, so schliesst man den folgenden Hahn des Natronkalkrohrs und probirt wieder ebenso auf Dichtheit. Indem man in gleicher Weise von vorn nach hinten weiter schreitet, lässt sich die undichte Stelle auffinden.

Hat man seine Apparate einmal gut in Ordnung gebracht, und werden sie stets sorgfältig gereinigt und zusammengestellt, so kommt Undichtheit kaum vor. Tritt sie auf, so liegt die Schuld gewöhnlich an den Schläuchen zwischen den Absorptionsapparaten. Sie müssen daher stets von guter Qualität und dickwandig sein, man schiebt in ihnen die Glasröhren der Apparate so nahe wie möglich an einander.

Hat man sich von der Dichtheit des ganzen Apparats überzeugt, so leitet man Sauerstoff durch, und zwar so schnell, dass etwa eine Blase in der Secunde austritt. Man hat zwei Stellen, wo man die Schnelligkeit des Gasstroms beobachten kann, einmal in dem unteren, mit Schwefelsäure beschickten Raum des betreffenden Trockenthurms und in der Palladiumchlorürlösung. Die in die Flüssigkeit eintauchenden Rohrenden sollen gleiche und nicht weitere Oeffnungen haben als höchstens 2 *mm* im Durchmesser, damit die austretenden Gasblasen nicht zu gross werden.

So lange die Verbrennung noch nicht im Gange ist, gehen die Gasblasen vor und hinter dem Verbrennungsrohr conform; verbrennt die Substanz erst, so wird ein grosser Theil des Sauerstoffs als Wasser und Kohlensäure in den Absorptionsapparaten zurückgehalten, der austretende Gasstrom wird also entsprechend langsamer. Man hat daher in dem Unterschiede der Gasblasen vorn und hinten einen Maassstab für die Verbrennung. Ist zum Beispiel der Gasstrom im Trockenthurm sehr lebhaft, während durch die Palladiumlösung gar keine Blasen treten, so heisst das, es verbrennt zu viel Substanz, es vergast zu viel im Verhältniss zum Sauerstoff, man erhitzt zu stark. Auch während der lebhaftesten Verbrennung müssen durch die Palladiumlösung Gasblasen treten, mindestens alle 3—4 Secunden eine.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der ganze Apparat dicht schliesst, lässt man Sauerstoff in der angegebenen Geschwindigkeit, eine Blase in der Secunde, durch den Apparat gehen, zündet einen Bunsen- oder Teclubrenner mit aufgesetztem Spalt an und stellt ihn unter den Platinquarz, darüber ein langes Eisendach. Je nach der Flüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der zu verbrennenden Substanz schiebt man das Dach mehr links oder rechts. Je mehr man es der Substanz nähert, desto mehr Wärme wird dieser zugestrahlt. Viele, namentlich schwer flüchtige und schwer zersetzbare Substanzen verbrennen leichter durch diese ihnen von vorn zugestrahlte Hitze, andere werden aber wieder leicht zu hoch erhitzt und zu schnell verdampft, man verfahre daher

mit einiger Vorsicht. Hat man noch keine Erfahrung in dieser Art zu verbrennen, so ist es besser, mit dem Dache nicht zu nahe an die Substanz heranzugehen. Das Schlimmste, was dann passiren kann, ist, dass sich Dämpfe der von der andern Seite verflüchtigten Substanz wieder condensiren. Um solche Condensation sichtbar zu machen, dient der hinter den Platinquarz in das Rohr eingebrachte weisse Quarz; da er etwas porös ist, so saugt er das Condensirte auf und erleichtert dadurch die später nothwendig werdende allmähliche Verflüchtigung. Ist der Platinquarz in Gluth gerathen, wozu man meist den Gashahn des betreffenden Brenners nicht einmal ganz aufzudrehen braucht, — bei Teclubrennern lasse man, um das Rohr zu schonen, die Flamme nicht zu stark rauschen — so wird mit der Vergasung der Substanz begonnen.

Die Vergasung muss ganz allmählich geschehen, denn stets muss der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden sein. Ist das auch nur für Augenblicke nicht der Fall, so entweicht unverbrannte Substanz über den Platinquarz, und die Verbrennung ist verloren. Es zeigt sich das durch Schwärzung der vorgelegten Palladiumchlorürlösung an. Ausserdem kann es, wenn der Dampf der Substanz mit so viel Sauerstoff gemischt ist, dass er annähernd zur Verbrennung ausreicht, zu kleinen, übrigens ganz ungefährlichen Verpuffungen kommen. Aus diesen Gründen muss unbedingt für einen steten Ueberschuss von Sauerstoff gesorgt werden, indem man die Verdampfung der Substanz danach regelt. Glüht der Platinquarz, so wird eine nicht zu hoch brennende Flamme an das hinterste Ende des Rohrs gestellt, aber so, dass das Rohr in der Nähe des Stopfens eben noch mit der Hand berührt werden kann. Je flüchtiger die Substanz ist, desto kleiner muss diese Flamme gehalten und desto näher muss sie dem Stopfen gestellt werden. Am Stopfen muss das Rohr immer so warm oder heiss werden, dass sich dort keine Dämpfe condensiren können, denn diese sind später gar nicht oder nur schwer wieder zu entfernen. Oft ist es aus demselben Grunde praktisch, bald nach Beginn des Erhitzens über den hintersten Theil des Rohrs ein kurzes Schutzdach zu stellen. Ist die Substanz sehr flüchtig, so überlässt man nun die Verbrennung lange Zeit sich selbst; das ist überhaupt in jedem Falle zu empfehlen, denn je weniger man sich um die Verbrennung kümmert, nachdem sie einmal in Gang gesetzt ist, desto glatter verläuft sie.

Ist die Substanz weniger flüchtig oder zersetzbar, so muss sie durch eine besondere Flamme verflüchtigt oder zersetzt werden. Man zündet daher einen dritten Brenner ohne Spaltaufsatz an und stellt ihn in an-

gemessener Entfernung von der Substanz unter das Rohr, je nach der Flüchtigkeit oder Zersetzbarkeit der Substanz, mit kleinerer oder grösserer Flamme beginnend. Je weniger Uebung man hat, je weniger man die Substanz kennt, desto vorsichtiger muss man sein. Da es in den meisten Fällen ganz gleichgültig ist, ob eine Verbrennung in einer, zwei oder drei Stunden beendet ist, wenn man sich nicht weiter darum zu kümmern braucht und andere Arbeit daneben verrichten kann, so lasse man die Flamme lieber etwas zu lange klein und fern der Substanz, als dass man durch unvorsichtiges Vorgehen die Verbrennung gefährdet.

Sieht man dann, dass die Verflüchtigung oder Zersetzung der Substanz nicht vorwärts schreitet, so geht man noch nicht mit dem Brenner weiter vor, sondern macht die Flamme allmählich höher und erst dann, wenn auch jetzt Verdampfung oder Zersetzung nachgelassen haben oder überhaupt noch nicht in genügender Weise eingetreten sind, rückt man den Brenner schrittweise vorwärts, höchstens 1—2 *mm* auf einmal und in jeder neuen Stellung ihn mindestens 10 Minuten ruhig stehen lassend. Sieht man, dass die Vergasung ruhig und regelmässig vor sich geht, dann warte man noch länger mit dem Vorrücken.

Das bei der gewöhnlichen Verbrennung übliche Dabeistehen, um mit der Zange in der Hand im Schweisse seines Angesichts bald einen Hahn zu öffnen oder zu schliessen, eine Kachel vor- oder zurückzulegen u. s. w., fällt hier natürlich ganz fort. Man habe vielmehr stets daneben noch eine andere Arbeit vor, die einen von der Verbrennung ablenkt und werfe höchstens alle Viertelstunde einmal einen Blick auf die Verbrennung, wobei nur der Sauerstoffstrom zu beachten und der zur Verflüchtigung der Substanz dienende Brenner, wenn nöthig, um 1—2 *mm* vorwärts zu schieben ist.

Sieht man, dass sich die verdampfende Substanz vor dem Platinquarz, also auf den weissen Quarzstücken, condensirt, so nähert man ihnen das Eisendach, auch hier vorsichtig und allmählich verfahrend. Wenn die Substanz vor der völligen Verbrennung verkohlt, so halte man sich nicht damit auf, die abgeschiedene Kohle zu verbrennen, sondern gehe ruhig weiter vor, bis man mit seinem Brenner an dem Quarz angelangt ist. Ist dann nur noch unverbrannte Kohle übrig, so nimmt man zum Schluss den hinten stehenden Brenner zu Hülfe, setzt den Spalt auf und schraubt die Flamme hoch und etwas rauschend. Ebenso wird auch der mittlere Brenner jetzt mit dem Spalt versehen und nun, nachdem man das Rohr in seiner ganzen Länge mit den Dächern bedeckt hat,

der Theil vom Schiffchen bis zum Platinquarz zum Glühen erhitzt. Die abgeschiedene Kohle verbrennt dann in überraschend kurzer Zeit.

In der vorderen Hälfte des Rohrs verdichtet sich natürlich der grösste Theil des gebildeten Wassers; man treibt es zum Schluss in die Absorptionsapparate, indem man unter diesen Theil des Rohrs die beiden kleinen Brenner mit ganz niedrigen Flammen stellt und die Dächer überstülpt. Man kann auch, wenn man die Condensation des Wassers zu vermeiden wünscht, gleich von Anfang an diese kleinen Flammen unter den vorderen Theil des Rohrs stellen, ohne dass damit ein besonderer Vortheil verbunden wäre.

Ist die Substanz vollständig verbrannt, alle Kohle auch von den weissen Quarzstücken verschwunden, so wird der Sauerstoffstrom durch Luft ersetzt, und man lässt, indem man die Flammen ausdreht, das Rohr im Luftstrom erkalten. Die Absorptionsapparate werden abgenommen und, nachdem sie einige Zeit im Wägezimmer gestanden haben, gewogen.

Das Rohr ist für eine neue Verbrennung fertig, den hinteren Gummistopfen mit dem Chlorcalciumrohr lässt man stets im Rohr und mit dem Trockenapparat verbunden, vorn wird das Rohr inzwischen mit einem anderen Chlorcalciumrohr geschlossen, der Verbrennungstopfen aber unmittelbar nach beendeter Verbrennung im Exsiccator aufbewahrt.

Zweiter Fall: **Die Substanz ist stickstoffhaltig.** Die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen hat bekanntlich den Chemikern von je her die grössten Schwierigkeiten bereitet, und es hat auch bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom viel Arbeit und Mühe verursacht, um die bei der Verbrennung aller stickstoffhaltigen Substanzen entstehenden höheren Oxyde des Stickstoffs unschädlich zu machen.

Als einziges, nie versagendes Mittel hat sich nur das Bleisuperoxyd bewährt, das nitrose Dämpfe schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch besser bei gelindem Erwärmen zurückhält; völlige Absorption ist aber nur gewährleistet, wenn Feuchtigkeit vorhanden ist.

Glücklicher Weise ist es nicht nöthig, das ganze Rohr mit Bleisuperoxyd auszufüllen, es genügt, wenn man einige Gramme in gewöhnlichen kleinen Porzellanschiffchen in das Rohr einbringt. Das geschieht am besten mit Hülfe eines starken, genügend langen Kupferdrahts, der auf der einen Seite zu einem kleinen, zugespitzten Haken umgebogen ist, welcher leicht und sicher in die Oesen der Porzellanschiffchen eingreift.

Zur Absorption der entstehenden Oxyde des Stickstoffs, selbst wenn sie, wie bei Verbrennung von Nitroverbindungen, in grosser Menge auf-

treten, genügen zwar zwei solcher Schiffchen, der Sicherheit wegen aber fügt man noch ein drittes hinzu.

Das erste darf nicht zu nahe dem glühenden Platinquarz geschoben werden, weil es sonst Sauerstoff verliert; man bleibt etwa 8—10 *cm* davon entfernt, die andern schliessen sich ihm mit etwas Zwischenraum so an, dass das dritte etwa 5 *cm* vom Gummistopfen absteht. Nachdem die Schiffchen eingeführt sind, wird das Rohr wie gewöhnlich getrocknet, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass es in der vorderen Hälfte nicht zu heiss wird, und dann führt man die Verbrennung durch, wie bei den stickstofffreien Substanzen, nur mit dem Unterschied, dass man auf jeden Fall die vorderen Flammen nicht eher anzündet, als bis die Substanz völlig verbrannt ist. Dann ist vorn im Rohr immer genügend Feuchtigkeit vorhanden. Erst zum Schluss werden auch diese vorderen Flammen angezündet, aber so niedrig gehalten, dass die Temperatur des Rohrs nicht über 200° steigt.

Gleichzeitige Bestimmung des Schwefels und der Halogene.

Enthält die Substanz nur Schwefel, oder nur Chlor und Brom, oder diese Elemente zusammen, so wird an dem Verfahren nichts geändert, nur muss das anzuwendende Bleisuperoxyd rein, das heisst frei von Schwefel und Halogenen sein. Absolut schwefelsäurefreies Bleisuperoxyd war bisher im Handel kaum zu bekommen, wir mussten es daher selbst reinigen. Das geschah durch lang andauerndes Schütteln mit Sodalösung, Auswaschen mit Wasser und schliessliches Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, um das gebildete Bleicarbonat zu zersetzen, und nochmaliges Auswaschen. Nur, wenn man das Schütteln mit Sodalösung sehr oft wiederholt, gelingt es, die Schwefelsäure vollständig zu entfernen; das Verfahren ist daher zeitraubend und mühsam. Auf meinen Wunsch hat Kahlbaum die Herstellung ganz reinen Bleisuperoxyds für diesen Zweck übernommen und liefert es für den Preis von 7 Mark für das Kilogramm.

Nach beendeter Verbrennung werden die Schiffchen vorsichtig aus dem Rohr herausgezogen, und der Inhalt quantitativ in einen Erlenmeyerkolben entleert, mit einer abgemessenen Menge, zum Beispiel 200 *cc*, 3—4 procentiger Lösung von Soda oder doppeltkohlensaurem Natron, die natürlich frei von Schwefelsäure und Halogenen sein müssen, übergossen.

Das gut verkorkte Glas lässt man entweder unter häufigem Umschwenken 24 Stunden stehen oder man spannt es 1—2 Stunden in die Schüttelmaschine. Schwefelsäure und Halogen sind dann gelöst und können nach den Regeln der quantitativen Analyse bestimmt werden.

Ist nur Schwefelsäure zu bestimmen, so filtrirt man einen aliquoten Theil der Lösung ab, zum Beispiel 185 *cc*, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Baryumchlorid.

Ist nur Chlor oder Brom vorhanden, so wird wiederum eine aliquote Menge abfiltrirt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Ist Schwefelsäure und Halogen gleichzeitig vorhanden, so thut man am besten, das Filtrat zu theilen und eine Hälfte für die Bestimmung der Schwefelsäure, die andere für die des Halogens zu benutzen.

Sind die in der Substanz vorhandenen Mengen Schwefel und Halogen nur sehr gering, wie es zum Beispiel der Fall war bei einigen von uns untersuchten Salzsäure-Eiweissverbindungen, die nur 2—3 $^0/_0$ Chlor und unter 1 $^0/_0$ Schwefel enthielten, so ist es zu empfehlen, 2 Verbrennungen hinter einander mit denselben Schiffchen zu machen, um grössere Mengen Baryumsulfat und Halogensilber zu bekommen und so die Genauigkeit zu erhöhen.

Endlich sind noch einige Worte über die Bestimmung des Jods hinzuzufügen. Das Jod wird vom Bleisuperoxyd nicht zurückgehalten. Man ist daher gezwungen für die Absorption des Jods zu dem früher von uns ausschliesslich für die Halogenbestimmung benutzten, molecularen Silber zurückzukehren. Das moleculare Silber wird wie das Bleisuperoxyd in zwei Porzellanschiffchen vorgelegt. Die grösste Menge des Jods wird vom ersten Schiffchen zurückgehalten, das zweite nimmt den geringen Rest auf. Ist die Substanz stickstofffrei, so gibt die Zunahme der gewogenen Schiffchen unmittelbar die Menge des Jods an, ist die Substanz aber stickstoffhaltig, so wird ein Theil des Stickstoffs als salpetersaures Silber zurückgehalten. Da dieses aber beim Glühen völlig zersetzt wird, so genügt es, die Schiffchen nach der Verbrennung kurze Zeit mit der directen Flamme zu erhitzen, um die Salpetersäure zu entfernen. Noch besser erhitzt man die Schiffchen schon während der Verbrennung im Rohr so stark, dass überhaupt keine Salpetersäure vom Silber aufgenommen wird. Hinter den Schiffchen mit molecularem Silber sind noch zwei nicht gewogene Porzellanschiffchen mit Bleisuperoxyd aufzustellen, um die vom Silber nicht absorbirten Oxyde des Stickstoffs aufzunehmen. Sie sind, um Feuchtigkeit im Rohr zu behalten, während der Verbrennung möglichst kalt zu lassen.

Die Bestimmung des Jods auf diese Weise ist natürlich ausserordentlich bequem und lässt sich ganz analog auch auf die Bestimmung der andern Halogene übertragen, sie gibt aber nicht ganz so genaue Resultate wie die erst beschriebene Methode durch Absorption mit Blei-

superoxyd. Sind verschiedene Halogene vorhanden, so wird zunächst die Gesammtzunahme der Schiffchen bestimmt, dann werden die Silberhalogene mit verdünnter Cyankaliumlösung ausgezogen, und mit dieser Lösung wird die Trennung nach bekannten analytischen Verfahren durchgeführt. Nur wenn gleichzeitig auch noch Schwefel vorhanden ist, complicirt sich das Verfahren, weil ein Theil des Schwefels in den Silberschiffchen als schwefelsaures Silber, ein anderer Theil im Bleisuperoxyd als schwefelsaures Blei vorhanden ist. Aber auch hier lässt sich Trennung und Bestimmung von Schwefel und Jod, auch von den anderen Halogenen, nach schon bekannten Methoden durchführen. Wir ziehen aber immer für Chlor und Brom die erst beschriebene Methode, das heisst Absorption durch Bleisuperoxyd allein vor.

Die Bestimmung von Halogen und Schwefel in der geschilderten Art ist nicht nur bequemer als alle übrigen bekannten Methoden, sie ist auch absolut genau.und nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch für technische Zwecke mit Vortheil anwendbar.

Die Schwefelbestimmungen im Erdöl, im Kautschuk, in den Steinkohlen werden im hiesigen Laboratorium ausschliesslich in dieser Weise ausgeführt.

Man hat dabei ausserdem den grossen Vortheil, dass sich zum Beispiel in Steinkohlen auch für die Zwecke der Brennwerthsbestimmung der in flüchtiger und organischer Form vorhandene Schwefel von dem in Form von Sulfaten und so weiter vorhandenen getrennt bestimmen lässt; der letztere bleibt in der Asche.

Es ist selbstverständlich und soll daher nur nebenbei bemerkt werden, dass die anorganischen Bestandtheile im Schiffchen zurückbleiben und direct zurückgewogen werden können.

Der oft als Mangel empfundene Umstand, dass die gewöhnlichen Verbrennungsöfen für die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas beibehalten werden mussten, hat zu Versuchen geführt, die beschriebene Einrichtung auch für diese Bestimmung zu benutzen. Diese Versuche sind mit vollständigem Erfolge gekrönt worden; man braucht dazu nur einige Brenner mehr.

Das beiderseits offene Rohr wird vorn zur Hälfte mit grobem Kupferoxyd gefüllt und dieses mit zwei Pfropfen aus Kupferdrahtnetz festgelegt. Vorn muss genügender Platz für die Kupferspirale frei gelassen werden. In der hinteren Hälfte des Rohrs wird in grobem und feinem Kupferoxyd die zu verbrennende Substanz in gewöhnlicher Weise eingebracht. Die Kohlensäure zur Verdrängung der Luft wird in einem genügend langen, mit Kupferdrahtnetz umhüllten Glasrohr aus grob-

körnigem, über Schwefelsäure getrocknetem Natriumbicarbonat entwickelt. Bei Beginn wird zuerst die vordere Hälfte des Rohrs durch 4 neben einander gestellte Bunsenbrenner mit aufgesetzten Spalten bis zur schwachen Rothgluth erhitzt; das Rohr ist mit einem langen und einem kurzen Wärmeschutzdach bedeckt. Sobald der vordere Theil des Rohrs genügend heiss ist, beginnt man mit der Zersetzung der Substanz von hinten her, während man einen ganz schwachen Kohlensäurestrom weitergehen lässt: dazu genügen 2 Bunsenbrenner unter angemessener Verwendung der Schutzdächer. Schliesslich wird auch der hintere Theil des Rohrs mit den beiden Brennern, indem man von den vorderen 4 noch einen zu Hülfe nimmt, zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Es ist gar nicht nöthig, diese Gluth allzu hoch zu treiben, wozu man durch die unbegreiflicher Weise immer noch betriebene, sogenannte Verbesserung und Vervollkommnung der Verbrennungsöfen verleitet wird. Man kann nicht oft genug daran erinnern, dass Liebig und Dumas ihre Methoden ursprünglich mit ganz einfachen Holzkohleöfen ausgeübt haben, mit denen man so hohe Temperaturen gar nicht erreicht.

Diese übertrieben hohen, für die Verbrennung von $^1/_4$ *g* organischer Substanz für nothwendig gehaltenen Temperaturen, die dem Kenner nur ein mitleidiges Lächeln abgewinnen können, verursachen ausserdem eine schnelle Zerstörung der Verbrennungsröhren und einen übermässigen Gasverbrauch.

Verbrennungsröhren, die bei der vereinfachten Methode 120 Verbrennungen ausgehalten haben, sind nichts ungewöhnliches.

Sind die Röhren nicht gut, so springen sie gewöhnlich schon bei der ersten Verbrennung, haben sie diesen kritischen Punkt überstanden, dann halten sie sehr lange aus.

Den Stickstoffbestimmungen widerstehen die Röhren weniger gut, aber 30—40 Bestimmungen kann man wohl mit demselben Rohre ausführen.

Der Gasverbrauch beläuft sich bei der Verbrennung auf etwa ein Viertel gegenüber dem mit dem Verbrennungsofen, bei der Stickstoffbestimmung auf etwa $^1/_2$—$^1/_3$.

Zum Schluss sei noch besonders hervorgehoben, dass mir bisher organische Substanzen, die sich nach der beschriebenen Methode nicht analysiren liessen, ausser dem Schwefelkohlenstoff nicht vorgekommen sind. Der Schwefelkohlenstoff dürfte sich aber überhaupt nach gar keiner Methode verbrennen lassen. Dagegen sind im hiesigen Laboratorium manche Substanzen mit Erfolg verbrannt worden, bei denen nach den Angaben der Litteratur die gewöhnlichen Methoden versagten, so dass man auf die Wasserstoffbestimmung verzichtet und den Kohlenstoff nach

Messinger bestimmt hat. Keine dieser Substanzen hat nach der vereinfachten Methode je irgend welche Schwierigkeiten bereitet. Sollten daher den Fachgenossen Substanzen vorkommen, deren Verbrennung nach den gewöhnlichen Methoden nicht gelingen will, so würde ich für Uebersendung kleiner Proben dankbar sein, um damit die Analyse versuchen zu können.

Zur Chlorkalkanalyse.

Von

Dr. L. Vanino.

Vor einigen Jahren habe ich eine Tabelle veröffentlicht[1]), welche das Gewicht von 1 *cc* Chlor in Milligrammen bei 700 bis 770 *mm* Barometerstand und 10 bis 25^0 Temperatur angibt. Dieselbe, welche bekanntlich bei der gasvolumetrischen Untersuchung des Chlorkalks Anwendung findet, habe ich nun, um die Rechnung zu vereinfachen, insofern erweitert, dass ich sie bis zu 30^0 ausdehnte und sämmtliche Barometerstände ziffernmässig zum Ausdruck brachte, wodurch dieselbe für den technischen Gebrauch noch bequemer wird.

Die gasvolumetrische Analyse des Chlorkalks wird meist im sogenannten Azotometer ausgeführt. Sie lässt sich aber auch, wie ich seiner Zeit erwähnte und worauf ich den Praktiker noch besonders aufmerksam machen möchte, mit genügender Sicherheit im Scheiblerschen Kohlensäurebestimmungsapparat ausführen, der sich leicht aus Gegenständen, die in jedem Laboratorium vorhanden sind, zusammenstellen lässt.

Diese Art von Ausführung bezeichnet Böckmann in seinen chemisch-technischen Untersuchungsmethoden als vorzüglich geeignet zur technischen Betriebscontrole. Es empfiehlt sich, schreibt er, diese Methode wegen ihrer Einfachheit besonders für die in die Hände von Arbeitern zu legende, beständige Werthprüfung des Chlorkalks der Chlorkalkkammern, sowie für rasche Bestimmungen in Bleichereien und Apotheken. Ebenso wird der Verkäufer oder Käufer von vor seinem Verkaufe, respective Gebrauche, lange gelagertem Chlorkalk mittelst dieser so rasch und leicht ausführbaren Bestimmung des wirksamen Chlors sich bequem darüber orientiren können, ob eine gewisse Anzahl Fässer Chlorkalk noch den garantirten Durchschnittsminimalgehalt hat.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 81; vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 222.

Gewicht von 1 *cc* Chlor in Milligrammen.

Tabelle

für einen Barometerstand von 700—770 *mm* und für eine Temperatur von 10—30°.

Barometerstand *mm*	10° *mg*	11° *mg*	12° *mg*	13° *mg*	14° *mg*	15° *mg*	16° *mg*	17° *mg*	18° *mg*	19° *mg*	20° *mg*	21° *mg*	22° *mg*	23° *mg*	24° *mg*	25° *mg*
700	2,777	2,765	2,752	2,740	2,728	2,715	2,702	2,690	2,677	2,664	2,651	2,637	2,624	2,610	2,597	2,583
701	2,781	2,769	2,756	2,744	2,732	2,719	2,706	2,694	2,681	2,668	2,655	2,641	2,628	2,614	2,601	2,587
702	2,785	2,773	2,761	2,748	2,736	2,723	2,710	2,698	2,684	2,671	2,658	2,645	2,632	2,618	2,604	2,590
703	2,789	2,777	2,765	2,752	2,740	2,727	2,714	2,702	2,688	2,675	2,662	2,649	2,636	2,622	2,608	2,594
704	2,793	2,781	2,769	2,756	2,744	2,731	2,718	2,705	2,692	2,679	2,666	2,653	2,639	2,626	2,612	2,598
705	2,797	2,785	2,773	2,760	2,748	2,735	2,722	2,709	2,696	2,683	2,670	2,657	2,643	2,630	2,616	2,602
706	2,801	2,789	2,777	2,764	2,752	2,739	2,726	2,713	2,700	2,687	2,674	2,660	2,647	2,633	2,619	2,606
707	2,805	2,793	2,781	2,768	2,756	2,743	2,730	2,717	2,704	2,691	2,678	2,664	2,651	2,637	2,623	2,610
708	2,809	2,797	2,785	2,772	2,760	2,747	2,734	2,721	2,708	2,695	2,682	2,668	2,655	2,641	2,627	2,613
709	2,813	2,801	2,789	2,776	2,764	2,751	2,738	2,725	2,712	2,699	2,686	2,672	2,659	2,645	2,631	2,617
710	2,817	2,805	2,793	2,780	2,767	2,755	2,742	2,729	2,716	2,702	2,689	2,676	2,663	2,649	2,635	2,621
711	2,821	2,809	2,797	2,784	2,771	2,759	2,746	2,733	2,720	2,706	2,693	2,680	2,667	2,653	2,639	2,625
712	2,826	2,813	2,801	2,788	2,775	2,763	2,750	2,737	2,724	2,710	2,697	2,684	2,670	2,656	2,643	2,629
713	2,830	2,817	2,805	2,792	2,779	2,767	2,754	2,741	2,728	2,714	2,701	2,688	2,674	2,660	2,647	2,633
714	2,834	2,821	2,808	2,796	2,783	2,770	2,758	2,745	2,732	2,718	2,705	2,691	2,678	2,664	2,650	2,636
715	2,838	2,825	2,812	2,800	2,787	2,774	2,762	2,749	2,736	2,722	2,709	2,695	2,682	2,668	2,654	2,640
716	2,842	2,829	2,816	2,804	2,791	2,778	2,765	2,753	2,739	2,726	2,713	2,699	2,686	2,672	2,658	2,644
717	2,846	2,833	2,820	2,808	2,795	2,782	2,769	2,757	2,743	2,730	2,717	2,703	2,690	2,676	2,662	2,648
718	2,850	2,837	2,824	2,812	2,799	2,786	2,773	2,760	2,747	2,734	2,720	2,707	2,693	2,679	2,665	2,651
719	2,854	2,841	2,828	2,816	2,803	2,790	2,777	2,764	2,751	2,738	2,724	2,711	2,697	2,683	2,669	2,655
720	2,858	2,845	2,832	2,820	2,807	2,794	2,781	2,768	2,755	2,741	2,728	2,715	2,701	2,687	2,673	2,659

721	2,862	2,849	2,836	2,824	2,811	2,798	2,785	2,772	2,759	2,745	2,732	2,719	2,705	2,691	2,677	2,663
722	2,866	2,853	2,840	2,828	2,815	2,802	2,789	2,776	2,763	2,749	2,736	2,723	2,709	2,695	2,681	2,667
723	2,870	2,857	2,844	2,832	2,819	2,806	2,793	2,780	2,767	2,753	2,740	2,727	2,713	2,699	2,685	2,671
724	2,874	2,861	2,848	2,836	2,823	2,810	2,797	2,784	2,771	2,757	2,744	2,730	2,716	2,703	2,689	2,674
725	2,878	2,865	2,852	2,840	2,827	2,814	2,801	2,788	2,775	2,761	2,748	2,734	2,720	2,707	2,693	2,678
726	2,882	2,869	2,856	2,844	2,831	2,818	2,805	2,792	2,779	2,765	2,751	2,738	2,724	2,710	2,696	2,682
727	2,886	2,873	2,860	2,848	2,835	2,822	2,809	2,796	2,783	2,769	2,755	2,742	2,728	2,714	2,700	2,686
728	2,890	2,877	2,864	2,852	2,839	2,826	2,813	2,799	2,786	2,773	2,759	2,746	2,732	2,718	2,704	2,690
729	2,894	2,881	2,868	2,856	2,843	2,830	2,817	2,803	2,790	2,777	2,763	2,750	2,736	2,722	2,708	2,694
730	2,898	2,885	2,872	2,860	2,847	2,834	2,821	2,807	2,794	2,780	2,767	2,754	2,740	2,726	2,712	2,697
731	2,902	2,889	2,876	2,864	2,851	2,838	2,825	2,811	2,798	2,784	2,771	2,758	2,744	2,730	2,716	2,701
732	2,906	2,893	2,880	2,868	2,854	2,841	2,828	2,815	2,802	2,788	2,775	2,761	2,747	2,733	2,719	2,705
733	2,910	2,897	2,884	2,872	2,858	2,845	2,832	2,819	2,806	2,792	2,779	2,765	2,751	2,737	2,723	2,709
734	2,914	2,901	2,888	2,876	2,862	2,849	2,836	2,823	2,809	2,796	2,782	2,769	2,755	2,741	2,727	2,712
735	2,918	2,905	2,892	2,880	2,866	2,853	2,840	2,827	2,813	2,800	2,786	2,773	2,759	2,745	2,731	2,716
736	2,922	2,909	2,896	2,883	2,870	2,857	2,844	2,831	2,817	2,804	2,790	2,777	2,763	2,749	2,734	2,720
737	2,926	2,913	2,900	2,887	2,874	2,861	2,848	2,835	2,821	2,808	2,794	2,781	2,767	2,753	2,738	2,724
738	2,930	2,917	2,904	2,891	2,878	2,865	2,852	2,839	2,825	2,812	2,798	2,784	2,770	2,756	2,742	2,728
739	2,934	2,921	2,908	2,895	2,882	2,869	2,856	2,843	2,829	2,816	2,802	2,788	2,774	2,760	2,746	2,732
740	2,938	2,925	2,912	2,899	2,886	2,873	2,860	2,847	2,833	2,819	2,806	2,792	2,778	2,764	2,750	2,735
741	2,942	2,929	2,916	2,903	2,890	2,877	2,864	2,851	2,837	2,823	2,810	2,796	2,782	2,768	2,754	2,739
742	2,946	2,933	2,920	2,907	2,894	2,881	2,868	2,855	2,841	2,827	2,814	2,800	2,786	2,772	2,758	2,743
743	2,950	2,937	2,924	2,911	2,898	2,885	2,872	2,859	2,845	2,831	2,818	2,804	2,790	2,776	2,762	2,747
744	2,954	2,941	2,928	2,915	2,902	2,889	2,876	2,862	2,849	2,835	2,821	2,808	2,794	2,780	2,765	2,751
745	2,958	2,945	2,932	2,919	2,906	2,893	2,880	2,866	2,853	2,839	2,825	2,812	2,798	2,784	2,769	2,755
746	2,962	2,949	2,936	2,923	2,910	2,897	2,884	2,870	2,857	2,843	2,829	2,815	2,801	2,787	2,773	2,758

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10⁰ bis 12⁰ abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13 bis 19⁰ 2 *mm*, bei 20 bis 25⁰ 3 *mm*, ab 25⁰ 4 *mm* in Abzug (zur Reduction der Quecksilbersäule auf 0⁰).

Barometerstand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg
747	2,966	2,953	2,940	2,927	2,914	2,901	2,888	2,874	2,861	2,847	2,833	2,819	2,805	2,791	2,777	2,762
748	2,970	2,957	2,944	2,931	2,918	2,905	2,891	2,878	2,864	2,851	2,837	2,823	2,809	2,795	2,780	2,766
749	2,974	2,961	2,948	2,935	2,922	2,909	2,895	2,882	2,868	2,855	2,841	2,827	2,813	2,799	2,784	2,770
750	2,978	2,965	2,952	2,939	2,926	2,913	2,899	2,886	2,872	2,858	2,845	2,831	2,817	2,802	2,788	2,774
751	2,982	2,969	2,956	2,943	2,930	2,917	2,903	2,890	2,876	2,862	2,849	2,835	2,821	2,806	2,792	2,778
752	2,986	2,973	2,960	2,947	2,934	2,921	2,907	2,894	2,880	2,866	2,852	2,838	2,824	2,810	2,796	2,781
753	2,990	2,977	2,964	2,951	2,938	2,925	2,911	2,898	2,884	2,870	2,856	2,842	2,828	2,814	2,800	2,785
754	2,994	2,981	2,968	2,955	2,942	2,929	2,915	2,901	2,888	2,874	2,860	2,846	2,832	2,818	2,804	2,789
755	2,998	2,985	2,972	2,959	2,946	2,933	2,919	2,905	2,892	2,878	2,864	2,850	2,836	2,822	2,808	2,793
756	3,002	2,989	2,976	2,963	2,950	2,936	2,923	2,909	2,896	2,882	2,868	2,854	2,840	2,825	2,811	2,796
757	3,006	2,993	2,980	2,967	2,954	2,940	2,927	2,913	2,900	2,886	2,872	2,858	2,844	2,829	2,815	2,800
758	3,010	2,997	2,984	2,971	2,957	2,944	2,931	2,917	2,904	2,890	2,876	2,862	2,848	2,833	2,819	2,804
759	3,014	3,001	2,988	2,975	2,961	2,948	2,935	2,921	2,908	2,894	2,880	2,866	2,852	2,837	2,823	2,808
760	3,018	3,005	2,992	2,979	2,965	2,952	2,939	2,925	2,911	2,897	2,884	2,869	2,855	2,841	2,827	2,812
761	3,022	3,009	2,996	2,983	2,969	2,956	2,943	2,929	2,915	2,901	2,888	2,873	2,859	2,845	2,831	2,816
762	3,026	3,013	3,000	2,987	2,973	2,960	2,947	2,933	2,919	2,905	2,891	2,877	2,863	2,849	2,834	2,819
763	3,030	3,017	3,004	2,991	2,977	2,964	2,951	2,937	2,923	2,909	2,895	2,881	2,867	2,853	2,838	2,823
764	3,035	3,021	3,008	2,995	2,981	2,968	2,954	2,941	2,927	2,913	2,899	2,885	2,871	2,856	2,842	2,827
765	3,039	3,025	3,012	2,999	2,985	2,972	2,958	2,945	2,931	2,917	2,903	2,889	2,875	2,860	2,846	2,831
766	3,043	3,029	3,016	3,003	2,989	2,976	2,962	2,949	2,935	2,921	2,907	2,893	2,878	2,864	2,849	2,835
767	3,047	3,033	3,020	3,007	2,993	2,980	2,966	2,953	2,939	2,925	2,911	2,897	2,882	2,868	2,853	2,839
767	3,051	3,037	3,024	3,011	2,997	2,984	2,970	2,957	2,943	2,929	2,914	2,900	2,886	2,872	2,857	2,842
769	3,055	3,041	3,028	3,015	3,001	2,988	2,974	2,961	2,947	2,933	2,918	2,904	2,890	2,876	2,861	2,846
770	3,059	3,045	3,033	3,019	3,005	2,991	2,978	2,965	2,951	2,937	2,922	2,908	2,794	2,879	2,865	2,850

Barometer-stand mm	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer-stand mm	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg
700	2,568	2,553	2,540	2,524	2,509	736	2,705	2,690	2,675	2,661	2,645
701	2,572	2,557	2,544	2,528	2,513	737	2,709	2,694	2,679	2,665	2,649
702	2,576	2,561	2,548	2,532	2,517	738	2,713	2,698	2,683	2,668	2,652
703	2,580	2,565	2,552	2,536	2,521	739	2,717	2,702	2,687	2,672	2,656
704	2,584	2,569	2,555	2,539	2,524	740	2,720	2,705	2,690	2,675	2,660
705	2,588	2,573	2,559	2,543	2,528	741	2,724	2,709	2,694	2,679	2,664
706	2,591	2,576	2,563	2,547	2,532	742	2,728	2,713	2,698	2,683	2,668
707	2,595	2,580	2,567	2,551	2,536	743	2,732	2,717	2,702	2,687	2,672
708	2,599	2,584	2,570	2,554	2,539	744	2,736	2,721	2,706	2,691	2,675
709	2,603	2,588	2,574	2,558	2,543	745	2,740	2,725	2,710	2,695	2,679
710	2,606	2,591	2,577	2,562	2,547	746	2,743	2,728	2,713	2,698	2,683
711	2,610	2,595	2,581	2,566	2,251	747	2,747	2,732	2,717	2,702	2,687
712	2,614	2,599	2,585	2,570	2,555	748	2,751	2,836	2,721	2,706	2,690
713	2,618	2,603	2,589	2,574	2,559	749	2,755	2,840	2,725	2,710	2,694
714	2,622	2,607	2,593	2,577	2,562	750	2,758	2,743	2,728	2,713	2,697
715	2,626	2,611	2,597	2,581	2,566	751	2,762	2,747	2,732	2,717	2,701
716	2,629	2,614	2,600	2,585	2,570	752	2,766	2,751	2,736	2,721	2,705
717	2,633	2,618	2,604	2,589	2,574	753	2,770	2,755	2,740	2,725	2,709
718	2,637	2,622	2,608	2,592	2,577	754	2,774	2,759	2,744	2,728	2,713
719	2,641	2,626	2,612	2,596	2,581	755	2,778	2,763	2,748	2,732	2,717
720	2,644	2,629	2,615	2,600	2,584	756	2,781	2,766	2,751	2,735	2,720
721	2,648	2,633	2,619	2,604	2,585	757	2,785	2,770	2,755	2,739	2,724
722	2,652	2,637	2,623	2,608	2,592	758	2,789	2,774	2,759	2,742	2,728
723	2,656	2,641	2,627	2,612	2,596	759	2,793	2,778	2,763	2,746	2,732
724	2,660	2,645	2,630	2,615	2,599	760	2,796	2,781	2,766	2,750	2,735
725	2,664	2,649	2,634	2,619	2,603	761	2,800	2,785	2,770	2,754	2,739
726	2,667	2,652	2,638	2,623	2,607	762	2,804	2,789	2,773	2,758	2,743
727	2,671	2,656	2,642	2,627	2,611	763	2,808	2,793	2,777	2,762	2,747
728	2,675	2,660	2,645	2,630	2,614	764	2,812	2,797	2,780	2,766	2,750
729	2,679	2,664	2,649	2,634	2,618	765	2,816	2,801	2,784	2,770	2,754
730	2,682	2,667	2,652	2,638	2,622	766	2,819	2,804	2,788	2,773	2,758
731	2,686	2,671	2,656	2,642	2,626	767	2,823	2,808	2,792	2,777	2,762
732	2,690	2,675	2,660	2,646	2,630	768	2,827	2,812	2,796	2,781	2,765
733	2,694	2,679	2,664	2,650	2,634	769	2,831	2,816	2,800	2,785	2,769
734	2,698	2,683	2,668	2,653	2,637	770	2,834	2,819	2,804	2,788	2,773
735	2,702	2,687	2,672	2,657	2,641						

Anschliessend an diese Publication erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass der genannte Apparat sich für viele andere Bestimmungen eignet. Schon im Jahre 1893 habe ich darauf hingewiesen, dass sich

Essig mit genügender Sicherheit im Scheibler'schen Apparat bestimmen lässt. Wolfrum zum Beispiel benutzte ihn zur Bestimmung von Calciumcarbid. Auch Braunstein lässt sich mit Zuhülfenahme von Wasserstoffsuperoxyd darin bestimmen. Der Apparat eignet sich ganz vorzüglich auch zu sogenannten vorproblichen Prüfungen, weil man durch ihn in vielen Fällen in kürzester Zeit in den Stand gesetzt wird, ohne Verbrauch an Maassflüssigkeiten zu ermitteln, wieviel man ungefähr bei maassanalytischen Ausführungen an Maassflüssigkeiten bedarf.

Beobachtungen über das Vorkommen und über verschiedene Eigenschaften des Cholins.

Von

Heinrich Struve.

I. Der Weinstock.

Der Kampf zwischen Winter und Frühling neigt sich mehr und mehr zu Gunsten des Letzteren. Schon stehen in einzelnen Gärten die Mandelbäume in schönster Blüthenpracht, und hält die augenblickliche wärmere Witterung an, so können wir schon in 2 Wochen das Aufsteigen des Saftes in dem Rebstock und damit die Erscheinungen des Thränens erwarten. Hierin sind wir wohl trotz der so östlichen Lage um einige Wochen den Weinbaugegenden Deutschlands voraus, und gerade dieser Umstand veranlasst mich, auf eine Thatsache und Erscheinung hinzuweisen, die ich schon seit Jahren beobachtet habe, und die sich in diesen Tagen durch neue Versuche in schönster Weise bestätigte. Leider finde ich in der einschlagenden Litteratur über den Weinbau weder eine Andeutung dieser Erscheinung, geschweige eine Erklärung derselben. Um aber die feststehende Thatsache sich nicht vergraben zu lassen und um auf dieselbe die nöthige Aufmerksamkeit zu lenken, glaube ich keinen besseren Moment wählen zu können, als gerade den Beginn der neuen Vegetationsperiode.

Auf das Auftreten und die Verbreitung des Cholins im Weinstock habe ich in meiner kleinen Notiz [1]) schon hinreichend hingewiesen, ebenso wie auf den Nachweis des Cholins im Wein. Hier liegt aber jetzt eine andere Erscheinung vor. Wenn sich im Frühjahr die schlafen-

---

[1]) Diese Zeitschrift **39**, 1.

den Knospen zu entwickeln beginnen, und bald darauf die erste Blattbildung sich einstellt, so zeigen sich an den jungen Blattstielen oder an den Stellen, wo das Blatt den ihn im Winter vor Kälte schützenden Filz durchbrochen hat, kleine, farblose Ausschwitzungen in Form farbloser Kügelchen, die höchstens die Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes erreichen. Diese Ausschwitzungen erleiden mit der Zeit keine Veränderungen, höchstens trocknen sie bei wärmerer Witterung mehr zusammen, ohne aber abzufallen oder in irgend einer Weise zu verschwinden. Diese kleinen, glänzenden Tropfen lassen sich mit Leichtigkeit abnehmen und zur ferneren Untersuchung auf ein Objectglas bringen. Bei der Prüfung derselben unter dem Mikroskop sieht man kein besonderes Bild. In Wasser gelegt erscheinen sie als mehr oder weniger vollständig runde Bläschen, deren Oberfläche an verschiedenen Stellen Faltungen zeigen, und an welchen hier und dort kleine Reste des die Blattknospe im Winter schützenden Filzes anhaften. Im Innern dieser Tropfen erkennt man ein formloses Gerinnsel und eine Menge von kleinen blassen Oeltropfen. Gibt man etwas verdünnte Jodlösung hinzu, so färbt sich die äussere Hülle mehr oder weniger stark braun, während im Innern sich Anhäufungen von runden, zellenartigen Körpern beobachten lassen, die sich durch eine intensivere Färbung durch Jod sichtbar machen. Gibt man solche Tropfen in eine Eosinlösung, so färben sie sich stärker, wobei die Fetttropfen eine intensiv gelbe Farbe annehmen. Derartige Tropfen, mit der Millon'schen Lösung in der Kälte oder in der Wärme behandelt, zeigen durchaus keine röthliche Färbung. Zerdrückt man derartige Tropfen, so treten kleine Mengen einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit heraus, und verdampft man dieselbe nach Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Trockne, so erhält man einen unbedeutend glänzenden, schwach bräunlichen Rückstand, in welchem nach Zusatz einer Jodlösung nach Florence die bekannten Jodcholin-Krystalle in reichlichster Menge auftreten. Dieses Auftreten von Cholin wird durch die Thatsache noch interessanter, dass, wenn man die farblosen Tropfen auf einem Objectglase direct mit einer Jodjodkaliumlösung nach Florence behandelt und nach dem Auflegen eines Deckgläschens unter dem Mikroskope verfolgt, man sieht, wie die Tropfen sich dunkel färben. Nach einigen Augenblicken schiessen aus den meisten Tropfen scharfe, schwarze Nadeln hervor, während andere Nadeln sich in der nächsten Umgebung des Tropfens ausscheiden. Diese krystallinischen Nadeln zeigen die allgemeinen Eigenschaften der

Essig mit genügender Sicherheit im Scheibler'schen Apparat bestimmen lässt. Wolfrum zum Beispiel benutzte ihn zur Bestimmung von Calciumcarbid. Auch Braunstein lässt sich mit Zuhülfenahme von Wasserstoffsuperoxyd darin bestimmen. Der Apparat eignet sich ganz vorzüglich auch zu sogenannten vorproblichen Prüfungen, weil man durch ihn in vielen Fällen in kürzester Zeit in den Stand gesetzt wird, ohne Verbrauch an Maassflüssigkeiten zu ermitteln, wieviel man ungefähr bei maassanalytischen Ausführungen an Maassflüssigkeiten bedarf.

Beobachtungen über das Vorkommen und über verschiedene Eigenschaften des Cholins.

Von

Heinrich Struve.

I. Der Weinstock.

Der Kampf zwischen Winter und Frühling neigt sich mehr und mehr zu Gunsten des Letzteren. Schon stehen in einzelnen Gärten die Mandelbäume in schönster Blüthenpracht, und hält die augenblickliche wärmere Witterung an, so können wir schon in 2 Wochen das Aufsteigen des Saftes in dem Rebstock und damit die Erscheinungen des Thränens erwarten. Hierin sind wir wohl trotz der so östlichen Lage um einige Wochen den Weinbaugegenden Deutschlands voraus, und gerade dieser Umstand veranlasst mich, auf eine Thatsache und Erscheinung hinzuweisen, die ich schon seit Jahren beobachtet habe, und die sich in diesen Tagen durch neue Versuche in schönster Weise bestätigte. Leider finde ich in der einschlagenden Litteratur über den Weinbau weder eine Andeutung dieser Erscheinung, geschweige eine Erklärung derselben. Um aber die feststehende Thatsache sich nicht vergraben zu lassen und um auf dieselbe die nöthige Aufmerksamkeit zu lenken, glaube ich keinen besseren Moment wählen zu können, als gerade den Beginn der neuen Vegetationsperiode.

Auf das Auftreten und die Verbreitung des Cholins im Weinstock habe ich in meiner kleinen Notiz[1]) schon hinreichend hingewiesen, ebenso wie auf den Nachweis des Cholins im Wein. Hier liegt aber jetzt eine andere Erscheinung vor. Wenn sich im Frühjahr die schlafen-

---

[1]) Diese Zeitschrift 39, 1.

den Knospen zu entwickeln beginnen, und bald darauf die erste Blattbildung sich einstellt, so zeigen sich an den jungen Blattstielen oder an den Stellen, wo das Blatt den ihn im Winter vor Kälte schützenden Filz durchbrochen hat, kleine, farblose Ausschwitzungen in Form farbloser Kügelchen, die höchstens die Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes erreichen. Diese Ausschwitzungen erleiden mit der Zeit keine Veränderungen, höchstens trocknen sie bei wärmerer Witterung mehr zusammen, ohne aber abzufallen oder in irgend einer Weise zu verschwinden. Diese kleinen, glänzenden Tropfen lassen sich mit Leichtigkeit abnehmen und zur ferneren Untersuchung auf ein Objectglas bringen. Bei der Prüfung derselben unter dem Mikroskop sieht man kein besonderes Bild. In Wasser gelegt erscheinen sie als mehr oder weniger vollständig runde Bläschen, deren Oberfläche an verschiedenen Stellen Faltungen zeigen, und an welchen hier und dort kleine Reste des die Blattknospe im Winter schützenden Filzes anhaften. Im Innern dieser Tropfen erkennt man ein formloses Gerinnsel und eine Menge von kleinen blassen Oeltropfen. Gibt man etwas verdünnte Jodlösung hinzu, so färbt sich die äussere Hülle mehr oder weniger stark braun, während im Innern sich Anhäufungen von runden, zellenartigen Körpern beobachten lassen, die sich durch eine intensivere Färbung durch Jod sichtbar machen. Gibt man solche Tropfen in eine Eosinlösung, so färben sie sich stärker, wobei die Fetttropfen eine intensiv gelbe Farbe annehmen. Derartige Tropfen, mit der Millon'schen Lösung in der Kälte oder in der Wärme behandelt, zeigen durchaus keine röthliche Färbung. Zerdrückt man derartige Tropfen, so treten kleine Mengen einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit heraus, und verdampft man dieselbe nach Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Trockne, so erhält man einen unbedeutend glänzenden, schwach bräunlichen Rückstand, in welchem nach Zusatz einer Jodlösung nach Florence die bekannten Jodcholin-Krystalle in reichlichster Menge auftreten. Dieses Auftreten von Cholin wird durch die Thatsache noch interessanter, dass, wenn man die farblosen Tropfen auf einem Objectglase direct mit einer Jodjodkaliumlösung nach Florence behandelt und nach dem Auflegen eines Deckgläschens unter dem Mikroskope verfolgt, man sieht, wie die Tropfen sich dunkel färben. Nach einigen Augenblicken schiessen aus den meisten Tropfen scharfe, schwarze Nadeln hervor, während andere Nadeln sich in der nächsten Umgebung des Tropfens ausscheiden. Diese krystallinischen Nadeln zeigen die allgemeinen Eigenschaften der

Jodcholinkrystalle, indem sie nach einiger Zeit wieder verschwinden. Lässt man aber das Präparat ganz austrocknen und selbst längere Zeit liegen und behandelt den trocknen Rückstand wieder mit einem Tropfen des Reagens, so treten die bekannten Krystalle wieder in deutlichster Weise hervor.

Dieses Auftreten der Tropfen, wie das Vorkommen von Cholin in denselben, habe ich seit einer Reihe von Jahren in jedem Frühjahr beobachtet und verfolgt; in Sonderheit bei Zimmercultur an einzelnen Stecklingen. Ob aber die Ausscheidung der beschriebenen Tropfen eine ganz allgemeine Erscheinung an allen Rebsorten ist, lasse ich dahingestellt. In der Regel dauert es bis zu den ersten Anzeichen der Knospenanschwellung ungefähr einen Monat. Alsdann geht die Entwickelung und Entfaltung der Blätter rasch vor sich und erst nach einem Monat schwillt an einzelnen Stellen die Rinde des im Wasser stehenden Endes des Rebschnitts an, platzt auf, und bald darauf tritt die blendend weisse Wurzel mit ihrem Käppchen an der Spitze heraus, um von nun an sich rasch zu entwickeln. Dabei zeigt sich in den meisten Fällen in der Blattentwickelung ein vollständiger Stillstand. Einige Zeit darauf zeigen sich die ersten Anzeichen eines langsamen Absterbens der Blätter. Die an den Blattstielen ausgeschiedenen Tropfen verändern sich dabei nicht, und selbst wenn das Blatt und der Blattstiel völlig ausgetrocknet sind, so zeigen die Reste des noch immer anhaftenden Tropfens dieselbe Eigenschaft in Bezug auf das Vorhandensein von Cholin. Das leichte Auftreten der Cholinreaction in dem Saft der Körner, erklärt sich dadurch, dass sich das Cholin in denselben in einer mehr einfachen, salzartigen Verbindung befindet, wofür auch die schwach saure Reaction des Saftes spricht. Ein derartiges Auftreten von Cholin ist ganz im Allgemeinen seltener zu beobachten, und doch ist dasselbe sowohl im Pflanzenreich als auch im Thierreich überaus verbreitet. Um sich hiervon durch den directen Versuch zu überzeugen, hat man nur nöthig, zum Beispiel einzelne Theile von Weinstein mit Aether in einem Stöpselglase zu behandeln. Es tritt ein Verdrängungs- und ein Auflösungs-Process ein. Auf dem Boden des Stöpselglases sammeln sich einige Tropfen einer trüben, sauren Flüssigkeit an, während der Aether sich mehr oder weniger grünlich oder grünlich gelb färbt. Trennt man in der Folge beide Lösungen von einander und verdampft eine Probe der wässrigen Flüssigkeit auf dem Objectglase, so erhält man einen farblosen Rückstand, der, mit der

Jodjodkalium-Lösung versetzt, augenblicklich die charakteristischen Jodcholinkrystalle auftreten lässt. Die ätherische Lösung muss erst verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt werden, um schliesslich einen Rückstand zu geben, in welchem auch das Cholin nachgewiesen werden kann.

II. Der Weinstein.

Da sich die Gegenwart von Cholin in dem Rebsaft wie, nach der Gährung desselben, im Wein mit Leichtigkeit nachweisen lässt, so lag es auf der Hand, das Vorkommen des Cholins auch in dem beim Lagern eines Weines in Fässern sich ausscheidenden Weinstein [1]) anzunehmen. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollständig.

Zum Nachweis des Cholins ist es nur nöthig, eine Probe des Weinsteins in Wasser aufzulösen, die Lösung vom Bodensatz abzufiltriren und das Filtrat nach Zusatz von Kalkhydrat im Ueberschuss zur Trockne abzudampfen. Der Rückstand ist mit starkem Alkohol zu extrahiren und nach der Filtration der klare Auszug abzudampfen. Als Rückstand hinterbleibt eine unbedeutende amorphe Masse, die, in bekannter Weise auf einem Objectglase mit der Jodjodkalium-Lösung geprüft, die Gegenwart von Cholin in grösster Menge darlegt.

In gleicher Weise ist es mir gelungen, in verschiedenen Proben von gereinigtem Weinstein des Handels Spuren von Cholin nachzuweisen.

Anschliessend an diese Thatsachen möchte ich auf folgende Beobachtung hinweisen. Auf mein Ansuchen erhielt ich von der kaukasischen Gesellschaft für den Handel mit Apothekerwaaren Weinstein in Form eines Ziegelsteins zugeschickt, der einige Jahre im Keller gelegen hatte. Eine Probe dieses Weinsteins wurde, wie oben angegeben, auf den Gehalt an Cholin geprüft. Der Versuch fiel vollständig negativ aus. Für das Nichtauftreten der Cholinreaction ergab sich bei näherer Betrachtung des Ziegelsteins die Erklärung in der Weise, dass der Weinstein erst von Pilzen und später von Würmern, die die deutlichsten Spuren hinterlassen hatten, zerfressen worden war, und diese mit besonderer Vorliebe die Cholinverbindungen als Nahrung aufsuchen. Auf diese Thatsache habe ich schon in meiner ersten Notiz hingewiesen.

---

[1]) Hier muss ich als Bemerkung darauf hinweisen, dass sich aus den kaukasischen Weinen beim Lagern in Fässern nur unbedeutende Quantitäten von Weinstein absetzen. In Folge davon wird der Weinstein nicht gesammelt, so dass hiesiger roher Weinstein nur als Seltenheit im Handel anzutreffen ist.

III. Die quantitative Bestimmung.

Bei dem überaus verbreiteten Vorkommen von Cholin im Pflanzenreich wie im Thierreich wäre es von grösstem Interesse und von Wichtigkeit, eine sichere Methode zu finden, um das Cholin aus den Lösungen abscheiden und quantitativ bestimmen zu können. Verschiedene Versuche, die von mir in dieser Hinsicht unternommen und durchgeführt worden sind, führten aber zu keinen auch nur annähernd günstigen Resultaten, so dass ich von dem weiteren Verfolg dieser Aufgabe abstehe, und die Lösung derselben jüngeren Kräften überlasse. Nur auf einige Thatsachen möchte ich hinweisen.

Ueber das Verhalten des synthetischen Cholins wie des Neurins besitzen wir überaus gründliche und sorgfältig durchgearbeitete Angaben von Vl S. Gulewitsch in seiner Abhandlung »Ueber das Cholin und Neurin, Moskau 1896«. Dort treffen wir Seite 46 und Seite 72 genaue Angaben über das Verhalten von Lösungen von Cholin- und Neurinchlorid zu 13 verschiedenen Reagentien je nach der Concentration. Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir zum Beispiel, dass in Lösungen von $^1/_{400}$ Cholinchlorid sich noch die Reactionserscheinungen einstellen, und zwar mit den Reagentien Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Jod in Jodkalium. Bei den Lösungen von Neurinchlorid ist die Empfindlichkeit eine bedeutend grössere, indem durch Phosphorwolframsäure und Jod in Jodkalium noch $^1/_{4000}$ Neurin nachgewiesen werden kann.

Diese Angaben sind durchaus richtig, allein die Verhältnisse ändern sich vollständig, so wie es gilt, das Cholin bei Gegenwart von anderen Substanzen nachzuweisen. Da lassen einen diese Reagentien sehr im Stich. Genauere Versuche habe ich mit der Benutzung dieser Reagentien nicht gemacht, möchte aber nur einen Versuch ausführlicher beschreiben, bei dem ich zur Trennung und Abscheidung eine Lösung von Platinchlorid benutzte.

Ich wollte in einem alten kaukasischen Muskatwein vom Jahre 1871, der bei mir im Keller gelagert hatte und der sich nach einem qualitativen Versuche als überaus reich an Cholin ergab, eine annähernde Bestimmung des Cholingehalts ausführen. In dieser Absicht wurden 100 *cc* Wein, nach Abdestillirung des Spiritus, unter Zusatz von Kalkhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol (97 %) ausgezogen.

Von diesem Auszug wurde der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand über Schwefelsäure unter der Luftpumpe noch etwas ausgetrocknet und darauf mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene, klare, dunkelbraune, alkoholische Lösung wurde mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt. Augenblicklich trat die Ausscheidung des Platindoppelsalzes ein, das aber erst nach 24 Stunden auf einem tarirten Filter gesammelt wurde. Nach dem Auswaschen wurde eine Probe dieses Salzes auf die Gegenwart von Cholinplatinchlorid geprüft. Der Versuch fiel entschieden negativ aus, indem sich auch nicht Spuren von Cholin nachweisen liessen. Ein Versuch mit dem alkoholischen Filtrat ergab, dass der ganze Gehalt an Cholin in der Lösung zurückgeblieben war.

Nach der Abscheidung des Kaliumplatinchlorids wurde das alkoholische Filtrat vom Alkohol befreit, darauf zur Trockne verdampft und geglüht, zur Zerstörung aller organischen Substanzen. Die rückständige Kohle wurde mit Salzsäure ausgekocht und die so gewonnene Lösung in bekannter Weise auf das Vorhandensein von Chlorkalium geprüft. Die Reaction trat nicht ein, und somit war der ganze Gehalt an Kali ausgefällt worden. Hieraus ergibt sich, dass aus alkoholischen Lösungen mit einem Gehalt an Cholin bei Gegenwart von Zucker und Glycerin durch eine alkoholische Lösung von Platinchlorid das Cholin nicht gefällt wird, während die Fällung des Kalis eine vollständige ist.

Hier muss ich auf eine Erscheinung hinweisen. Wenn man Proben von Cholinplatinchlorid-Krystallen, auf dem Objectglase in Glycerin eingelegt, unter dem Mikroskop betrachtet, so erblickt man sie in ihrer vollen Schönheit und Färbung. Lässt man solche Präparate stehen, so bleichen die Krystalle nach und nach und verschwinden dabei, so dass schliesslich im Glycerin nur an einzelnen Stellen Spuren schwarzer, pulverförmiger Massen zu sehen sind. Die Krystalle sind vollständig verschwunden; gibt man nun zu diesen Glycerinmassen einen Tropfen des Florence-schen Reagens, so treten augenblicklich die bekannten Jodcholinkrystalle auf, um nach einiger Zeit wieder zu verschwinden.

Versetzt man Cholinplatinchloridkrystalle auf dem Objectglase mit einem Tropfen der Jodjodkaliumlösung, so bemerkt man anfangs durchaus keine Veränderung; allein nach einigen Minuten verwandeln sich die so deutlichen Krystalle des Platindoppelsalzes in eine Anhäufung der bekannten Jodcholinnadeln, die sich nach einiger Zeit auch wieder unter Ausscheidung von Jod zersetzen. Durch diese Reactionserscheinung

ist es möglich, in Gemischen von Kaliumplatinchlorid mit Cholinplatinchlorid auch die geringste Menge des letzteren Salzes auf's Bestimmteste zu erkennen.

Tiflis, im April 1902.

Bestimmung des Eisens in natürlichen Wassern.

Von

L. W. Winkler.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Professor C. v. Than, Budapest.)

Eisen in geringer Menge ist ein gewöhnlicher Bestandtheil natürlicher Wasser, so dass dessen Bestimmung, sowohl bei hygienischen als auch technischen Wasseruntersuchungen, häufig unsere Aufgabe ist. In den gewöhnlichen natürlichen Wassern ist das in Lösung befindliche Eisen als Ferrohydrocarbonat zugegen, aus welcher Verbindung sodann durch Oxydation unlösliches Ferrihydroxyd gebildet wird. Demnach ist zu bestimmen, wie gross die Menge des Eisens in gelöstem und wie gross sie in suspendirtem Zustande ist.

Um das gelöste, also das Ferro-Eisen zu bestimmen, wird dasselbe gewöhnlich in eine lösliche Ferri-Verbindung umgewandelt, und sodann die Menge desselben unter Anwendung von Ferrocyankalium oder Rhodanammonium colorimetrisch bestimmt. Statt dieser Reagentien ist Ammoniumsulfid vortheilhafter, und zwar nicht nur, weil dasselbe empfindlicher ist, und die Reaction sehr schnell den Höhepunkt der Intensität erreicht, sondern hauptsächlich darum, weil die Umwandlung in Ferri-Eisen wegfällt, und demnach das ganze Verfahren wesentlich vereinfacht wird. Nimmt man 100 *cc* einer Lösung, die 0,1 *mg* Ferro-Eisen enthält, so wird dieselbe durch wenig Ammoniumsulfid kräftig braun gefärbt, die Reaction ist aber auch dann noch wahrnehmbar, wenn 100 *cc* nur 0,01 *mg* Ferro-Eisen enthalten; auf Ferri-Eisen ist Ammoniumsulfid bedeutend weniger empfindlich. Eine stark verdünnte Ferro- oder Ferrisalzlösung wird von wenig Ammoniumsulfid, wenn gleichzeitig viel Ammoniak hinzugefügt wird, bläulichgrün gefärbt.

Um das Verfahren zu erproben, wurde eine mit Schwefelwasserstoffwasser bereitete Ferroammoniumsulfatlösung benutzt, die im Liter 0,1 *g* Ferro-Eisen enthielt. Durch Verdünnen dieser Lösung mit destillirtem Wasser wurden im Liter 1,20, 0,60, 0,30 *mg* enthaltende Lösungen

und ferner durch Verdünnen mit natürlichem, eisenfreiem, 28° hartem Wasser im Liter 0,50 *mg* Ferro-Eisen enthaltende Lösungen dargestellt. Die Bestimmung des Eisengehaltes dieser Lösungen wurde durch Herrn Alexander Rex in der weiter unten beschriebenen Weise ausgeführt; die Resultate waren die folgenden:

In 1000 *cc* Lösung Ferro-Eisen.

Angewandt	Gefunden	Gefunden im Mittel
1,20 *mg*	1,22, 1,12, 1,21, 1,17, 1,17, 1,19 *mg*	1,18 *mg*
0,60 «	0,58, 0,58, 0,59, 0,65, 0,58, 0,59 «	0,60 «
0,30 «	0,33, 0,29, 0,33, 0,29, 0,32, 0,31 «	0,31 «
0,50 «	0,50, 0,48, 0,52, 0,51, 0,49, 0,51 «	0,50 «

Meiner Meinung nach beweisen diese Daten zur Genüge die Genauigkeit des Verfahrens. Will man unter Anwendung von Ammoniumsulfid als Reagens den Ferro-Eisengehalt natürlicher Wasser bestimmen, so hat man folgende Lösung nöthig:

Man löst 0,700 *g* Mohr'sches Salz unter Hinzufügung von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Schwefelwasserstoffwasser auf 1000 *cc*; 1 *cc* = 0,1 *mg* Fe. Die Lösung ist nur so lange brauchbar, als sie noch nach Schwefelwasserstoff riecht, das heisst so lange dieselbe nur Ferro-Eisen enthält. Eben deshalb muss dieselbe gut verschlossen aufbewahrt werden. Es empfiehlt sich, die Lösung in kleine Medicinflaschen zu vertheilen, die Fläschchen mit gesunden Korkstopfen zu verschliessen und hierauf den Kopf der Flaschen in geschmolzenes Paraffin zu tauchen.

Die Bestimmung des Ferro-Eisens durch Farbenvergleich führt man mit frisch geschöpftem Wasser möglichst an Ort und Stelle auf folgende Weise aus:

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 *cc* in einen farblosen Glascylinder von etwa 4 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Höhe gebracht, hierauf 5 *cc* Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. In einen anderen eben solchen Cylinder werden 100 *cc* destillirtes Wasser und ebenfalls 5 *cc* Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak gegeben, sodann zu dieser Flüssigkeit unter Umschwenken tropfenweise so viel Ferrosalzlösung (1 *cc* = 0,1 *mg* Fe) zugesetzt, bis die Farbe beider Flüssigkeiten annähernd gleich dunkel ist. Der Farbenvergleich kann jetzt noch nicht richtig vorgenommen werden, da erstere Flüssigkeit braun, letztere jedoch mehr bläulichschwarz gefärbt ist. Deshalb fügt man zu letzterer 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure und nach dem Entfärben einige Tropfen Ammoniak,

ist es möglich, in Gemischen von Kaliumplatinchlorid mit Cholinplatinchlorid auch die geringste Menge des letzteren Salzes auf's Bestimmteste zu erkennen.

Tiflis, im April 1902.

Bestimmung des Eisens in natürlichen Wassern.

Von

L. W. Winkler.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Professor C. v. Than, Budapest.)

Eisen in geringer Menge ist ein gewöhnlicher Bestandtheil natürlicher Wasser, so dass dessen Bestimmung, sowohl bei hygienischen als auch technischen Wasseruntersuchungen, häufig unsere Aufgabe ist. In den gewöhnlichen natürlichen Wassern ist das in Lösung befindliche Eisen als Ferrohydrocarbonat zugegen, aus welcher Verbindung sodann durch Oxydation unlösliches Ferrihydroxyd gebildet wird. Demnach ist zu bestimmen, wie gross die Menge des Eisens in gelöstem und wie gross sie in suspendirtem Zustande ist.

Um das gelöste, also das Ferro-Eisen zu bestimmen, wird dasselbe gewöhnlich in eine lösliche Ferri-Verbindung umgewandelt, und sodann die Menge desselben unter Anwendung von Ferrocyankalium oder Rhodanammonium colorimetrisch bestimmt. Statt dieser Reagentien ist Ammoniumsulfid vortheilhafter, und zwar nicht nur, weil dasselbe empfindlicher ist, und die Reaction sehr schnell den Höhepunkt der Intensität erreicht, sondern hauptsächlich darum, weil die Umwandlung in Ferri-Eisen wegfällt, und demnach das ganze Verfahren wesentlich vereinfacht wird. Nimmt man 100 *cc* einer Lösung, die 0,1 *mg* Ferro-Eisen enthält, so wird dieselbe durch wenig Ammoniumsulfid kräftig braun gefärbt, die Reaction ist aber auch dann noch wahrnehmbar, wenn 100 *cc* nur 0,01 *mg* Ferro-Eisen enthalten; auf Ferri-Eisen ist Ammoniumsulfid bedeutend weniger empfindlich. Eine stark verdünnte Ferro- oder Ferrisalzlösung wird von wenig Ammoniumsulfid, wenn gleichzeitig viel Ammoniak hinzugefügt wird, bläulichgrün gefärbt.

Um das Verfahren zu erproben, wurde eine mit Schwefelwasserstoffwasser bereitete Ferroammoniumsulfatlösung benutzt, die im Liter 0,1 *g* Ferro-Eisen enthielt. Durch Verdünnen dieser Lösung mit destillirtem Wasser wurden im Liter 1,20, 0,60, 0,30 *mg* enthaltende Lösungen

und ferner durch Verdünnen mit natürlichem, eisenfreiem, 28⁰ hartem Wasser im Liter 0,50 *mg* Ferro-Eisen enthaltende Lösungen dargestellt. Die Bestimmung des Eisengehaltes dieser Lösungen wurde durch Herrn Alexander Rex in der weiter unten beschriebenen Weise ausgeführt; die Resultate waren die folgenden:

In 1000 *cc* Lösung Ferro-Eisen.

Angewandt	Gefunden	Gefunden im Mittel
1,20 *mg*	1,22, 1,12, 1,21, 1,17, 1,17, 1,19 *mg*	1,18 *mg*
0,60 «	0,58, 0,58, 0,59, 0,65, 0,58, 0,59 «	0,60 «
0,30 «	0,33, 0,29, 0,33, 0,29, 0,32, 0,31 «	0,31 «
0,50 «	0,50, 0,48, 0,52, 0,51, 0,49, 0,51 «	0,50 «

Meiner Meinung nach beweisen diese Daten zur Genüge die Genauigkeit des Verfahrens. Will man unter Anwendung von Ammoniumsulfid als Reagens den Ferro-Eisengehalt natürlicher Wasser bestimmen, so hat man folgende Lösung nöthig:

Man löst 0,700 *g* Mohr'sches Salz unter Hinzufügung von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Schwefelwasserstoffwasser auf 1000 *cc*; 1 *cc* = 0,1 *mg* Fe. Die Lösung ist nur so lange brauchbar, als sie noch nach Schwefelwasserstoff riecht, das heisst so lange dieselbe nur Ferro-Eisen enthält. Eben deshalb muss dieselbe gut verschlossen aufbewahrt werden. Es empfiehlt sich, die Lösung in kleine Medicinflaschen zu vertheilen, die Fläschchen mit gesunden Korkstopfen zu verschliessen und hierauf den Kopf der Flaschen in geschmolzenes Paraffin zu tauchen.

Die Bestimmung des Ferro-Eisens durch Farbenvergleich führt man mit frisch geschöpftem Wasser möglichst an Ort und Stelle auf folgende Weise aus:

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 *cc* in einen farblosen Glascylinder von etwa 4 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Höhe gebracht, hierauf 5 *cc* Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. In einen anderen eben solchen Cylinder werden 100 *cc* destillirtes Wasser und ebenfalls 5 *cc* Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak gegeben, sodann zu dieser Flüssigkeit unter Umschwenken tropfenweise so viel Ferrosalzlösung (1 *cc* = 0,1 *mg* Fe) zugesetzt, bis die Farbe beider Flüssigkeiten annähernd gleich dunkel ist. Der Farbenvergleich kann jetzt noch nicht richtig vorgenommen werden, da erstere Flüssigkeit braun, letztere jedoch mehr bläulichschwarz gefärbt ist. Deshalb fügt man zu letzterer 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure und nach dem Entfärben einige Tropfen Ammoniak,

worauf sich auch diese Flüssigkeit braun färbt. Jetzt wird die noch nöthige Menge Ferrosalzlösung hinzugeträufelt, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt sind. Endlich werden beide Flüssigkeiten durch einige Tropfen Salzsäure entfärbt, sodann die Reaction durch Ammoniak wieder hervorgerufen; ist die Farbe der Flüssigkeiten auch jetzt ganz gleich, so ist die Bestimmung beendigt. So viele Cubikcentimeter Ferrosalzlösung verbraucht wurden, eben so viele Milligramme Ferro-Eisen enthält das untersuchte Wasser im Liter.

Das angegebene Verfahren führt nur dann zu genauen Resultaten, wenn das zu untersuchende Wasser im Liter 0,3—1,5 *mg* Ferro-Eisen enthält; ist die Menge des Eisens geringer als 0,3 *mg*, so führt man den Farbenvergleich in einem höheren und auch etwas weiteren Cylinder mit 500 *cc* Wasser aus. Ist der Eisengehalt im Liter höher als 1,5 *mg*, so wird eine abgemessene, mit einigen Cubikcentimetern Schwefelwasserstoffwasser versetzte Wasserprobe entsprechend verdünnt. Sollte das Wasser trüb sein, so wird dasselbelbe pro Liter mit 10 *cc* Schwefelwasserstoffwasser gemengt und hierauf erst filtrirt.

Mit diesem Verfahren kann auch das Ferri-Eisen bestimmt werden, jedoch muss dasselbe zuvor mit Schwefelwasserstoff zu Ferro-Eisen reducirt werden. Zur Erprobung des Verfahrens wurde eine Eisenalaunlösung verwendet, welche im Liter 0,1 *g* Ferri-Eisen enthielt. Von dieser Lösung wurde 1 *cc* in einer Eprouvette mit 1—2 Tropfen Salzsäure und einigen Cubikcentimetern Schwefelwasserstoffwasser einige Minuten erwärmt, und dann das Ganze auf 100 *cc* verdünnt. Den Ferro-Eisengehalt bestimmte sodann auch Herr Drd. Rex nach dem oben beschriebenen Verfahren; er fand in 6 Versuchen 0,100, 0,106, 0,097, 0,098, 0,103 und 0,102, im Mittel 0,101 *mg* statt 0,100 *mg* Eisen.

Die Bestimmung des Gesammteisengehaltes eines natürlichen Wassers wird daher auf folgende Weise ausgeführt:

Von dem zu untersuchenden Wasser werden, je nach dem Eisengehalte, 10—100 *cc* mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure angesäuert und in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung mit einigen Cubikcentimetern Schwefelstoffwasser versetzt und das Ganze auf dem Dampfbade einige Minuten erwärmt. Die filtrirte Flüssigkeit wird schliesslich auf 100 *cc* verdünnt und das Eisen darin auf oben beschriebene Weise bestimmt.

Budapest, im April 1902.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Thymols.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. Emil Zdarek.

In Bezug auf meine Publication: »Eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Thymols« [1]) wurde ich von Herrn Professor Dr. G. Vortmann darauf aufmerksam gemacht, dass das Princip dieser Methode bereits in seinem Lehrbuche: »Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe« angeführt ist. Es gebührt demnach Herrn Professor Dr. G. Vortmann diesbezüglich die Priorität.

Wien, 28. August 1902.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber die Verwendung des metallischen Natriums in der Löthrohranalyse berichtet Ch. Lathorp Parsons [2]). Die Einführung des Natriums zu analytischen Reductionen rührt von W. Hempel [3]) her, welcher ein besonderes Verfahren angibt, da nach seinen Erfahrungen die Verwendung von Holzkohle keine guten Resultate lieferte. Parsons führt aus, dass das Verfahren von Hempel unnöthig sei, und Holzkohle sehr wohl verwendet werden kann. Des Verfassers Arbeitsweise ist folgende:

Ein kleines Stückchen Natrium, etwa 3—4 *mm* im Durchmesser, wird flach ausgehämmert, die Substanz darauf ausgebreitet und durch Hämmern in das Natrium gepresst. Die Mischung wird zu einem Kügelchen geformt und dieses in eine in Holzkohle gebohrte,

---

1) Diese Zeitschrift **41**, 227.

2) The Journal of the American chemical Society, **28**, 159.

3) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 444.

schwache Vertiefung gebracht, worauf man es mit einem Streichholz oder Bunsenbrenner entzündet. Die Entzündung und Reduction vollzieht sich unter plötzlicher Feuererscheinung und ist augenblicklich beendet. Der Rückstand wird noch vor dem Löthrohr erhitzt, bis Natriumoxyd und -hydroxyd in der Kohle verschwunden sind, während schmelzbare Metalle ein Kügelchen gebildet haben, das in üblicher Weise untersucht werden kann. Zink gibt den charakteristischen weissen Beschlag in überraschender Schärfe; auf Schwefel prüft man in der Weise, dass man von der Kohle etwas mit Wasser behandelt und ein blankes Stück Silber in die wässrige Lösung bringt.

Bei Mineralien sind die Ergebnisse weniger scharf wie bei Salzen und Oxyden. Galenit gibt sofort ein Bleikügelchen, das in der oxydirenden Flamme den bekannten Oxydbeschlag ohne Beimischung von Bleisulfat liefert. Garnierit gibt einen Rückstand von Silicium und Nickel. Chrysokoll und Kassiterit geben Kügelchen von Kupfer, respective Zinn, Chromit wird sofort reducirt. Das Eisen kann aus dem Rückstand mit dem Magneten entfernt werden. Schwefelverbindungen werden gleichfalls sofort reducirt; auf Schwefel und Basen prüft man in üblicher Weise.

Ueber einige Reactionen von Ammoniumsalzen berichten Hodgkinson und Bellairs[1]). Die Verfasser haben die Einwirkung von Metallen auf schwefelsaures und salpetersaures Ammon untersucht und kommen zu dem Resultate, dass, wenn die genannten Salze im geschmolzenen Zustande mit Metallen behandelt werden, diese Ammoniak austreiben und mit dem Säurerest die entsprechenden Salze liefern. Die Resultate sind ausserordentlich auffallend und haben Watson Smith[2]) veranlasst seine eigenen Erfahrungen, insbesondere in Bezug auf das normale schwefelsaure Ammonium, mitzutheilen. In erster Linie wird daran erinnert, dass das normale Ammoniumsalz als solches gar nicht schmilzt, und dass bei 160 ^{0} eine allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak eintritt, so dass saures schwefelsaures Ammon entsteht. Ausserdem entsteht in kleinerer Menge schweflige Säure, welche nur durch eine Reduction gebildet werden kann. Die Reduction erfolgt, wie Smith nachgewiesen hat, durch das entstehende Ammoniak, welches seinerseits unter Abscheidung von Stickstoff Wasser bildet. Bei höherer Temperatur, 430—450 ^{0}, verlaufen die Processe natürlich viel rascher.

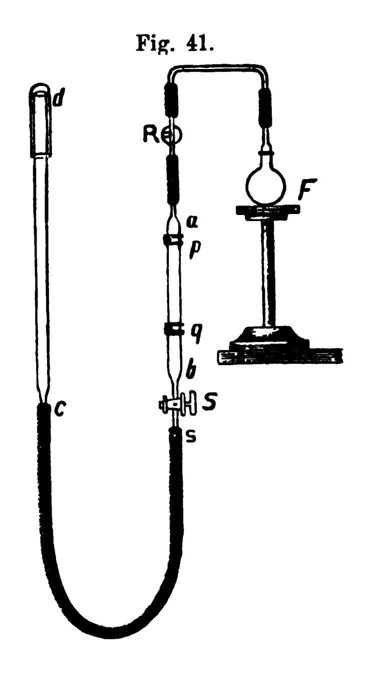
---

1) Journ. of the soc. of chem. industry **14**, 571.
2) Journ. of the soc. of chem. industry **14**, 629.

Durch langsames Erhitzen von normalem Ammoniumsulfat auf 300 bis 320° und schliesslich auf dunkle Rothgluth, kann reines saures schwefelsaures Ammonium erhalten werden. Dieses schmilzt bei etwa 146° und absorbirt in einem Strome von Ammoniakgas wieder Ammoniak. Der Grad der Aufnahme sinkt mit dem Steigen der Temperatur. Aus den Resultaten von Smith darf angenommen werden, dass der Vorgang welcher beim Behandeln von geschmolzenem Ammoniumsulfat mit Metallen stattfindet, nicht so verläuft, wie ihn sich Hodgkinson und Bellairs vorstellen, nämlich, dass das Metall kurz vor der Zersetzung des Salzes eingreift. Auch in Bezug auf die Versuche mit Ammoniumnitrat glaubt Smith den Schlussfolgerungen von Hodgkinson und Bellairs nicht beistimmen zu können. Wie nämlich Valey[1]) nachgewiesen hat, zersetzt sich Ammoniumnitrat zuerst in Ammoniak und Salpetersäure ehe eine weitere Zersetzung stattfindet. In Gegenwart eines Metalls wird dieses von der Salpetersäure natürlich gelöst.

Einen neuen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts pulverförmiger Körper beschreibt G. J. Bremer[2]). Die Vorrichtung, Figur 41, besteht aus dem Pyknometer F, welches zur Vermeidung von Temperaturschwankungen in Wasser gesetzt wird, und den Röhren a b und c d, die durch einen Gummischlauch verbunden sind. Das Rohr a b ist 30 *cm* lang, 12 *mm* weit und durch das rechtwinkelige Rohr mit F verbunden. R ist ein Dreiweghahn und p und q sind Marken an Rohr a b, von denen q verschiebbar ist. Rohr c d ist 60, der Gummischlauch c s 80 *cm* lang.

Fig. 41.



Das Princip der Bestimmung beruht darauf, das Luftvolumen von F und den damit verbundenen Glasröhren bis p um den Betrag p — q zu vergrössern und

[1]) Phil. Trans. Royal Soc. 1888, S. 257.

[2]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belg. **17**, 263; durch Chemiker-Zeitung **22**, R. 330.

die Druckdifferenz der beiden Quecksilbersäulen in a b und c d abzulesen. Derselbe Versuch wird auch gemacht, nachdem die Substanz in F gebracht worden ist. Mittelst des Hahnes R kann a b mit der Atmosphäre in Verbindung gebracht und die Einstellung auf p bewerkstelligt werden, wonach dann R so gestellt wird, dass die Innenräume von a b und F communiciren und die Einstellung auf q durchgeführt werden kann.

Der Raum von p bis q wird durch Quecksilberauswägung bestimmt. Hat man zum Beispiel Q Gramm Quecksilber gewogen, so ist das zwischen p und q befindliche Volumen $v = \frac{Q}{D}(1 + \alpha t)$; hierbei ist $D = 13{,}59$, $\alpha = 0{,}00018$ angenommen.

Die Berechnung des Volumens eines in F eingeführten Körpers geschieht folgendermaassen:

Es sei H der Barometerstand während des Versuches mit dem leeren Pyknometer, H' der Barometerstand während des Versuches mit dem beschickten Pyknometer, h und h' die bezüglichen Differenzen der Quecksilbersäulen in den Röhren a b und c d, x das Volumen der Substanz.

$$V x = (V + v)(H - h) \text{ und } (V - v) H' = (V - x + v)(H' - h');$$

$$x = V - v \frac{H' - h'}{h'} = v\left(\frac{H}{h} - \frac{H'}{h'}\right).$$

Ist H = H' geblieben während der beiden Versuche, so hat man

$$x = v \cdot H \frac{h' - h}{h \cdot h'} \text{ und die Dichte } d = \frac{p \cdot h \cdot h'}{v \cdot H \cdot (h' - h)}.$$

Sofern die Temperatur während der Versuche constant bleibt, kann für diese eine Correctur wegfallen.

Die Methode ist dadurch ausgezeichnet, dass bei grosser Genauigkeit nur wenig Substanz nöthig ist, diese nicht mit einer Flüssigkeit wie Oel in Berührung kommt, und auch solche Körper untersucht werden können, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Vandevyver[1]) hat das eben besprochene Volumenometer, um es praktischer zu gestalten, etwas modificirt. Der feste Theil des Manometerrohres ist ziemlich eng gewählt und möglichst gleichmässig; ausserdem ist er mit einer Millimeterscala versehen. Eine zweite Scala ist fest hinter dem beweglichen Schenkel angebracht.

---

[1]) Annal chim. annal. appl. **4**, 2; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 41.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester, in Wasser unlöslicher Körper, die leichter als Wasser sind, benutzt T. S. Wiegand[1]) folgendes Verfahren:

An den Wagebalken einer Wage wird, mit dem weiten Theile nach unten, ein Trichter gehängt und dieser in ein Gefäss mit Wasser getaucht. Nunmehr bringt man die Wage ins Gleichgewicht, dann die gewogene Substanz unter den Trichter und stellt neuerdings das Gleichgewicht her.

Ueber die Veränderung von Gewichtssätzen berichtet Herm. Thiele[2]). Der Verfasser fand bei der Controle von Gewichtssätzen, dass sich einige Gewichte um nicht unerhebliche Beträge (— 0,3 bis + 0,5 *mg*) verändert hatten. Bei einem der Stücke konnte mit dem Mikroskop eine Ausblühung gesehen werden, die bei schwacher Vergrösserung dem Mycelgewebe eines Schimmelpilzes nicht unähnlich sah.

Da die kleineren Gewichtsstücke wohl durchgehends aus Messingdraht gestochen werden, dieser aber häufig vom Giessen herrührende Blasen enthält, so werden dieselben hier und da blos gelegt. Bei der nachherigen galvanischen Vergoldung kann nun sehr leicht etwas Flüssigkeit eintreten, die auf die Legirung einwirkt[3]). Durch Verwendung von kupferreicheren Legirungen (Phosphorbronce etc.) und Anwendung der Feuervergoldung glaubt Thiele die erwähnten Fehlerquellen vermeiden zu können. Die bei der Verquickung entstehenden Nitrate würden durch Erhitzen zerstört werden können. Der Verfasser hat bei grösseren, selbst gefertigten Stücken die Vergoldung durch Schwärzung mittelst ammoniakalischer Kupferlösung ersetzt. Dieselben haben sich anscheinend gut gehalten.

Eine sehr beträchtliche Veränderung bei einer späteren Controle zeigte insbesondere ein Gewicht von 5 *g*. Bei der weiteren Prüfung des Stückes wurde in dem verschraubten Hohlraum ein grauweisses Pulver gefunden, welches mit Platinblechstückchen untermengt war. In dem Pulver wurde Blei nachgewiesen, welches zur Justirung allgemein verwendet wird und wohl durch den Händen des Justirenden anhaftenden Schweiss oder gar durch Löthwasser beschmutzt war, wodurch dann eine

---

1) American Journ. Pharm. **71**, 26; durch Chemiker-Zeitung **23**, R. 13.

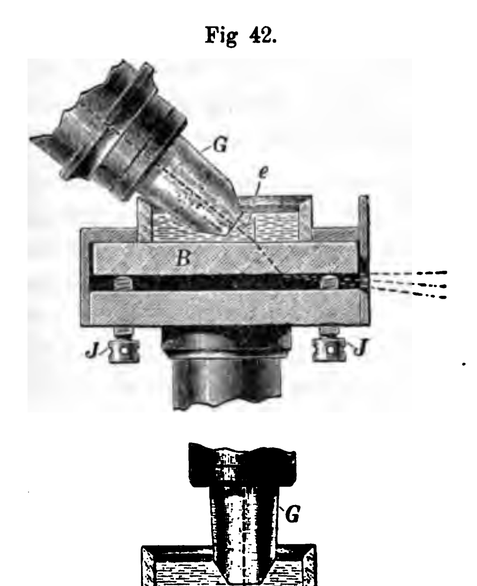
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **6**, 149.

3) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 618.

Oxydation herbeigeführt wurde Da der Silberpreis heute so ausserordentlich niedrig steht, so empfiehlt Thiele zur Justirung Silberdraht.

Zur Vergleichung eines Gewichtssatzes empfiehlt der Verfasser die Verwendung einer Type aus Bergkrystall. In Bezug auf Wagen theilt der Verfasser mit, dass es ausser der Prüfung der Empfindlichkeit von Wichtigkeit sei, die Constanz der Ruhelage zu prüfen. Eine Inconstanz derselben lässt sich nur durch völlige Neujustirung beheben. Ist die Constanz des Nullpunkts gut, der Ausschlag aber klein, so empfiehlt es sich, entweder eine neue feiner getheilte Scala anzubringen oder eine Linse an der Vorderwand des Kastens anzukitten [1])

Fig 42.



Ein neues Refractometer mit veränderlichem brechenden Winkel hat C. Pulfrich [2]) construirt. Wie aus Figur 42 ersichtlich, bildet die Glasplatte B den Boden eines zur Aufnahme der Flüssigkeit dienenden Glasgefässes, während der Glaskörper G die Form eines mehrere *cm* langen, schwach conisch gestalteten Cylinders mit ebenen Endflächen besitzt. Das untere Ende von G taucht in die Flüssigkeit, das andere Ende aber ist mit dem Beobachtungsrohr fest verbunden. Dieses sammt dem Cylinder kann mittelst Gelenks und Schraube verstellt und so der brechende Winkel des von der Flüssigkeit gebildeten Prismas beliebig verändert werden. Die Fig. zeigt G einmal in verticaler, einmal in schräger Stellung.

Die Bodenplatte des Glasgefässes wird durch monochromatisches Licht unter streifender Incidenz beleuchtet. Durch Einstellung des Fern-

---

[1]) Es dürfte wohl in den meisten Fällen einfacher sein, die Empfindlichkeit durch Heben des Schwerpunktes mittelst der dazu angebrachten Justirschraube zu vergrössern. (W. S.)

[2]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 19, 335.

rohres in der Weise, dass das Fadenkreuz mit der Grenzlinie der Totalreflexion zusammenfällt, wird der Prismenwinkel dem Grenzwinkel der Totalreflexion gleich, und man erhält $n = 1/\sin. e$.

Das Refractometer lässt sich auch zur Untersuchung fester Körper verwenden. Abgesehen von der verschiedenartigen Anordnung und der Art der Messung ist das Verfahren in methodischer Hinsicht identisch mit demjenigen, welches Kohlrausch angegeben hat.

Verbesserungen an seinem Polaristrobometer[1], welche eine grössere Handlichkeit und grössere Empfindlichkeit ermöglichen, hat H. Wild[2] angegeben. Die Anordnung der einzelnen optischen Theile ist die gleiche wie bei dem Lippich'schen Halbschattenpolarimeter[3], nur mit dem Unterschied, dass an Stelle des Lippich'schen Halbprismas die Savart-sche Doppelplatte gesetzt ist. Das Licht durchläuft demnach die Beleuchtungslinse (in deren Brennebene die Lichtquelle zu setzen ist), den nur um 55° drehbaren Polarisator, die Savart'sche Doppelplatte (deren sich rechtwinklig kreuzende Hauptschnitte mit der Horizontalen Winkel von 45° bilden), die Polarisationsröhre, den zugleich mit dem Theilkreis drehbaren Analysator und das auf unendlich gestellte Fernrohr mit einem in der Focalebene des Objectivs befindlichen Fadenkreuz. Durch Ersatz der Doppelplatte durch ein Halbprisma, Entfernung des Fadenkreuzes und scharfe Einstellung des Fernrohres auf die Kante des Halbprismas erhält man das Lippich'sche Halbschattenpolarimeter.

Ueber Spectrallampen berichtet E. Beckmann[4]. Zur Erzeugung leuchtender Flammen wird die Zerstäubung von Salzlösungen empfohlen, die durch ein möglichst feinporiges Gebilde, besonders poröse Porzellanröhrchen, hindurchgepresst werden. Um die Durchlässigkeit zu erhöhen, wird ein vorheriges Tränken mit Alkohol, Aceton oder Essigsäure empfohlen, weniger gut eignen sich Aether und Benzol, weil dieselben mit Wasser leicht Schaumbildung erzeugen und den Transport der Gasbläschen in die Flamme erschweren. Der Druck, der nöthig ist, um ein Gas wirkungsvoll durch die Poren zu drücken, schwankt zwischen

---

[1] Vergl. diese Zeitschrift **8**, 498 und **9**, 272.
[2] Vierteljahrsschrift d. Naturforscher-Gesellschaft Zürich **48**, 57; durch Zeitschrift f. Instrumentenkunde **19**, 348.
[3] Vergl. diese Zeitschrift **22**, 542 und **27**, 204.
[4] Zeitschrift f. physiolog. Chemie **34**, 593; durch Chem. Centralblatt **71**, II, 801.

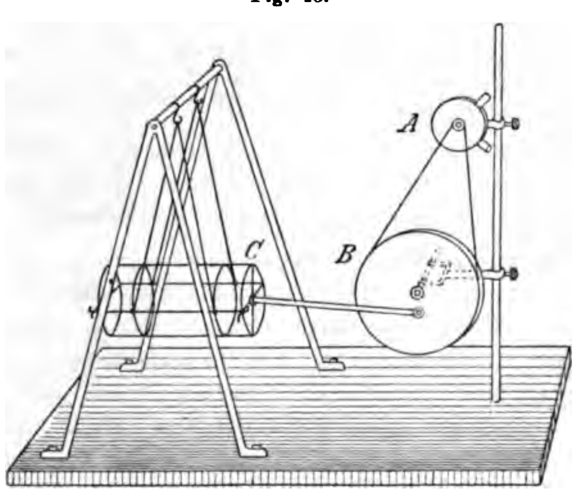
0,65—2 Atmosphären; dies hängt naturgemäss von dem angewandten Lösungsmittel ab. Auch durch elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff in den Metallsalzlösungen lässt sich eine Zerstäubung derselben erreichen.

Eine Vereinfachung an der Kolbenquecksilberluftpumpe[1]) und vergleichende Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Modelle von Quecksilberluftpumpen, welche F. Neesen[2]) mittheilt, kann ich hier nur erwähnen.

Ebenso muss ich mich hinsichtlich zweier neuer Formen von Wasserstrahlgebläsen, die einerseits von Bourget und Berlemont[3]), andererseits von B. B. Boltwood[4]) angegeben worden sind, mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Einen neuen Schüttelapparat beschreibt Joh. Alfa[5]). Die Vorrichtung ist aus Figur 43 ersichtlich. Der Antrieb erfolgt durch eine

Fig. 43.

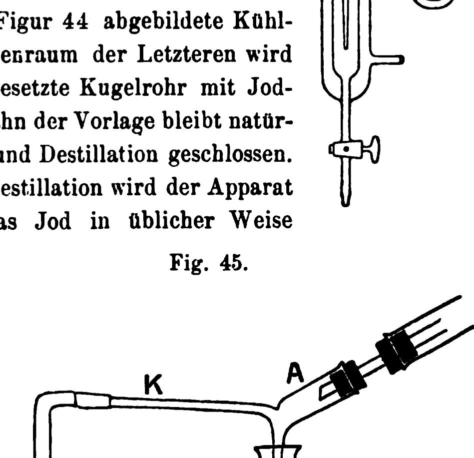


Rabe'sche Turbine A und das Schwungrad B, an welchem eine mit dem Korb C verbundene Stange excentrisch angebracht ist. Bei einem

1) Vergl. diese Zeitschrift **37**. 447.
2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **19**, 147.
3) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. serie) **19**, 479.
4) American chemical Journal **20**, 577.
5) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 250.

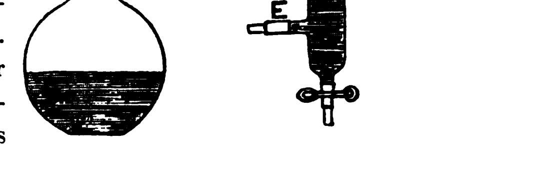
Wasserdruck von 3 Atmosphären werden etwa 2,5 l Wasser in der Minute verbraucht, um den Inhalt einer in den Drahtkorb C eingelegten Flasche 120 mal kräftig hin und herzuschütteln. Will man Reagensgläser schütteln, so wickelt man diese in ein Tuch ein.

Fig 44.



Zur Bestimmung des Chlors auf jodometrischem Wege empfiehlt J. F. Tocher[1]) einen neuen Apparat. Der Gasentwicklungskolben ist durch Glasschliff mit einem mit Hahn versehenen Trichterrohr verbunden, dessen Gasentbindungsrohr rechtwinklig nach abwärts gebogen ist. An dieses Rohr ist, ebenfalls mittelst Glasschliffs, die in Figur 44 abgebildete Kühlvorlage eingesetzt. Der Innenraum der Letzteren wird ebenso wie das seitlich angesetzte Kugelrohr mit Jodkaliumlösung gefüllt. Der Hahn der Vorlage bleibt natürlich während der Füllung und Destillation geschlossen. Nach Beendigung der Destillation wird der Apparat entleert, ausgespült und das Jod in üblicher Weise titrirt.

Fig. 45.



In gleicher Weise wie zur Chlorbestimmung kann man den in diesem Falle mit titrirter Säure gefüllten Apparat zur Destillation und Auffangung des Ammoniaks bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl benutzen.

Einen Apparat zur Destillation mit Wasserdampf beschreibt Wm. Cormack[2]). In Figur 45 ist der Apparat dargestellt, er besteht aus

---

[1]) Pharm. Journ. [4] **11**, 106; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 257.

[2]) Chem. News **75**, 279.

dem Siedekolben und dessen Aufsatz H. Dieser ist durch den Vorstoss A mit dem Kühler und durch D mit dem Sammelgefäss R verbunden. Die Einrichtung, wie sie aus der Zeichnung zu ersehen ist, dient für Destillationen von Mischungen, die eine schwerere Flüssigkeit neben Wasser enthalten. Dieselbe kann also unten abgelassen werden. Für leichtere Flüssigkeiten wird E mit dem unteren Rohr des Aufsatzes H verbunden. Das schwerere Wasser fliesst dann durch E in den Kolben zurück während die leichtere Flüssigkeit durch D entnommen werden kann.

Den verbesserten Gooch-Tiegel, den H. Neubauer[1]) für die Wägung des Platins bei seiner Methode der Kalibestimmung angegeben hat, und welcher an Stelle des Asbestes gedichteten Platinschwamm über dem Siebboden enthält, empfiehlt W. C. Heräus[2]) auch für alle möglichen anderen Verwendungen des Gooch-Tiegels, indem er hervorhebt, dass diese Tiegel wie jeder andere Platintiegel behandelt werden können.

Einige Apparate für die analytische Praxis hat P. Soltsien[3]) construirt. Zur Veraschung und Wägung geringer, nicht vom Filter abzulösender Niederschläge wird ein beiderseits offenes, im stumpfen Winkel gebogenes Platinröhrchen empfohlen. Beim Gebrauch wird das längere Stück horizontal gelegt, so dass das kürzere Ende schräg aufwärts steht. Am aufwärts gebogenen Ende befinden sich zwei Ansätze, welche zum Anfassen mit der Zange dienen. Das Filterchen muss bis zum Knie eingeschoben werden und soll das Röhrchen nicht verstopfen. Die Veraschung vollzieht sich leicht, da in dem Röhrchen stets ein gewisser Luftzug herrscht.

Zum Abfiltriren von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia empfiehlt der Verfasser unter dem Filter einen perforirten Platinconus von 60° zu benutzen. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, nachgewaschen, und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Das Filter mit Conus bringt man nach dem Eindampfen ebenfalls in die Schale und glüht das Ganze.

Um leicht verderbende Flüssigkeiten steril zu erhalten, empfiehlt Soltsien, dieselben in einem Kolben zu kochen und diesen dann mit einem Stopfen zu verschliessen, welcher ein abwärts gebogenes Rohr trägt.

---

1) Diese Zeitschrift **39**, 501.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 745.

3) Chem. Centralblatt **68**, I, 1081.

In das Rohr muss während des Erkaltens Watte gesteckt werden. Statt des durchbohrten Stopfens kann auch ein eingeschliffener Einsatz benutzt werden. Durch Neigen der Kolben kann man leicht kleine Mengen der Flüssigkeit entnehmen, ohne befürchten zu müssen, dass Staub und mit ihm Keime in das Innere gelangen. Stärkekleister hat der Verfasser sieben Monate lang halten können, ohne dass derselbe sauer wurde.

Eine neue Form von Reagensröhren, welche Soltsien beschreibt, hat in der Mitte eine Ausbauchung. Diese Röhrchen eignen sich besonders zum Kochen, da aus ihnen die Flüssigkeit nicht so leicht herausgeschleudert wird.

Rührer und Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss beschreibt Walther Löb[1]). Ich kann die zu Versuchszwecken dienenden Vorrichtungen hier nur erwähnen.

Als Ersatz für Wasser- und Sandbäder empfiehlt O. Böttcher[2]) Asbestluftbäder. Dieselben bestehen aus 1,5 *mm* starken Asbestplatten, auf welche 30—40 *mm* hohe Asbestringe von 3—4 *mm* Wandstärke gesetzt werden. Die Weite des Ringes wird nach den aufzusetzenden Schalen gewählt.

Das Erhitzen der Bäder geschieht direct durch Bunsenbrenner, zweckmässiger jedoch noch durch einen Finkener-Brenner mit Sternaufsatz, der leicht regulirt werden kann. Will man in dem Bad eine constante Temperatur haben, so führt man seitlich durch den Ring ein Thermometer ein. Die Asbestluftbäder liefert die Firma Franz Hugershoff.

Ein neuer Hitzesammler, den Hugo Zollna[3]) beschreibt, ist eine halbkugelige Asbestschale mit unterem Loch für den Brenner und einer Reihe kleinerer Löcher am oberen Rande für den Abzug der Verbrennungsgase. Ueber den Rand wird ein Drahtnetz (auch Drahtnetz mit Asbesteinlage) mit zwei halbkreisförmigen Falzen aus Messingblech gepresst. Die Vorrichtung wird in den Ring eines Dreifusses eingehängt. Sie dient zum Erhitzen, Abdampfen etc. Da sich die Flamme im Innern der Schale befindet, so ist ein Flackern ausgeschlossen und ein gleichmässiges Sieden gewährleistet, ausserdem ist der Wärmeverlust durch Strahlung auf ein Minimum beschränkt.

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **7**, 117; durch Chem. Centralblatt **71**, II, 801.
2) Chemiker-Zeitung **24**, 794.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 61.

Trockenschränke. Einen Trockenkasten mit Dampfheizung für constante Temperatur beschreiben H. und M. Oesinger[1]). Der Kasten besitzt parallelepipedische Form und ist doppelwandig. Die äussere Wandung läuft vom Boden aus pyramidenförmig nach unten zu und endet in einen kleinen ⅃-förmigen Rohransatz, dessen wagerechter Theil mit einem Wasserstandsrohr verbunden ist. Der untere, spitz zulaufende Theil des Kastens wird halb mit Siedeflüssigkeit gefüllt, so dass die Dämpfe den Trockenraum bespülen. Ein Kühler, welcher oben in den Kasten eingesetzt ist, führt die condensirten Dämpfe in den unteren Theil des Kastens, ohne dass Tropfen auf die innere Wand fallen. Der innere Kasten ist gewölbt und besitzt eine Einrichtung für Luftcirculation.

Einen Trockenkasten mit Luftheizung für regelmässig vertheilte Temperaturen haben dieselben Verfasser[2]) angegeben. Der Kasten besitzt ebenfalls parallelepipedische Form und doppelte Wandungen. Im Boden der äusseren Wandung befindet sich eine runde Oeffnung und darüber auf Stützen eine gewölbte Kupferplatte. Unter diese kommt der Brenner, so dass die Flammengase den inneren Kasten gut vertheilt umspülen. Die Luftzuführung in den inneren Kasten geschieht durch verstellbare Bodenöffnungen, die, um die Luft besser zu vertheilen, auf eine den Boden überdeckende Siebplatte münden. Die eintretende Luft kommt nur von aussen und kann, da die Flammengase in den von den Wandungen gebildeten Zwischenraum gehen, durch dieselben nicht verunreinigt werden.

Zwei neue Trockenschränke beschreibt Joseph Habermann[3]). Die einfachste Form derselben, die direct durch einen Brenner anzuheizen ist, kann sehr leicht aus im Laboratorium befindlichen Geräthen hergestellt werden. Habermann verwendet eine emaillirte Casserole, auf deren Boden man entweder eine runde Asbestplatte legt oder Sand streut. In die Casserole ist eine Glasglocke gestülpt, die ungefähr die zwei- bis dreifache Höhe der Casserole besitzt, und in deren obere Oeffnung ein Rohr eingesetzt ist, das als Abzug und zum Einhängen eines Thermometers dient. Das Rohr ist unten kugelförmig erweitert und nach innen so umgeschmolzen, dass eine Rinne entsteht. Diese

---

1) Chem. Centralblatt 71, II, 886.
2) Ebendaselbst 887.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 201 u. 204.

Rinne hält condensirte Dämpfe zurück und vermeidet ein Auftropfen auf die auf einem Dreifuss aus Eisen ruhende Schale mit Substanz.

Die zweite Form des Trockenschranks ist der ersteren hinsichtlich der Einrichtung der Glocke mit oberem Verschluss gleich, diese sitzt jedoch in einem doppelwandigen Gefäss, das durch Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt gefüllt und zweckmässig durch Heisswasserdampf angeheizt werden kann.

Die Glocke ist etwas niedriger als das Siedegefäss und wird durch einen zweitheiligen Deckel verschlossen, das Siedegefäss ist mit einem Kühler verbunden, der einen Verlust an Siedeflüssigkeit vermeidet.

Die Kühlvorrichtung kann auch zum Abdestilliren der Flüssigkeiten benutzt werden, wenn man keine einheitliche Heizflüssigkeit benutzt und auf eine bestimmte Badtemperatur einstellen will.

Einen Dampfentwickler mit selbstthätiger Wasserspeisung, der zum Anheizen des zuletzt beschriebenen Trockenofens Verwendung finden kann, hat Habermann ebenfalls angegeben. Die Vorrichtung besteht aus einem Rundkolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt, der durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. In die eine Bohrung geht bis fast auf den Boden des Kolbens das innere Rohr eines senkrechtstehenden Liebig'schen Kühlers, der mit einem Wasserreservoir von der Gestalt einer mit ihrem Halse nach unten gekehrten Glasglocke verbunden ist. Durch die zweite Bohrung geht ein unter dem Stopfen endigendes Glasrohr, welches nach aussen durch zweimalige Biegung abwärts gerichtet ist und zu dem anzuheizenden Apparat führt.

Sinkt das Niveau des Wassers im Kolben unter das Rohrende des Liebig'schen Kühlers, so fliesst aus dem Reservoir Wasser ein, und durch die Abkühlung steigt fast alles Condenswasser aus dem anzuheizenden Apparat in den Raum zurück, worauf nach einiger Zeit das Kochen wieder beginnt.

Einen neuen Laboratoriumstrockenschrank, dessen Temperatur bis auf 105° gesteigert werden kann, beschreibt Ed. Baier[1]). Die Temperaturregulirung wird durch gespannten Wasserdampf erreicht mittelst eines besonderen, zu diesem Zweck construirten Thermoregulators, welcher die Gaszufuhr zum Brenner in einfacher und zuverlässiger Weise regelt. Durch Vermehrung der Quecksilbermenge des Regulators um 8 *g* kann man die Temperatur um 1° C. herabdrücken. Eine etwas

[1]) Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 76.

abgeänderte Form des Regulators gestattet die Einstellung auf Temperaturen von 100 bis 110°.

Zum Erhitzen genügt ein Bunsenbrenner, der mit einem Drahtnetz gegen Zurückschlagen gesichert ist. Der Gasverbrauch bei dem Trockenschrank soll wesentlich geringer sein wie bei gewöhnlichen Trockenschränken. An der Thür des Kastens ist weder Klinke noch Riegel angebracht. Die Thür wird einfach angelehnt, das Oeffnen oder Schliessen ist mit keinerlei Erschütterung verbunden. Die Thür liegt, wenn sie herab geklappt ist, horizontal und kann bequem zum Aufstellen von Gefässen benutzt werden [1].

Der Apparat wird von der Firma Gustav Christ und Co. in Berlin geliefert.

Einen Thermostaten mit elektrischer Heizung für Temperaturen bis 500° beschreibt R. Rothe [2]. Die Vorrichtung, deren genaue Beschreibung in Kürze nicht gut wiedergegeben werden kann, dient zur Prüfung von Thermometern. Bis 300° wird der Apparat als Flüssigkeitsbad benutzt, darüber bis gegen 500° als Luftbad.

Eine Petroleumlampe zum Anheizen von Muffelöfen beschreibt Geo. Valentine [3]. Dieselbe soll in 10 Minuten mehr als die Hälfte der Muffel zur Rothgluth anheizen. Vier Steinkohlenproben à 2,5 *g* lassen sich so gleichzeitig in etwa 3 Stunden vollkommen verbrennen, so dass die Asche gewogen werden kann. Ausser zur Aschebestimmung in Kohle eignet sich die Lampe auch zur Aschebestimmung in Bier und Hefe, sowie zur Bestimmung des Trockenrückstandes in Wasser.

Einen Bürettenverschluss für feinere Titrationen beschreibt E. Zschimmer [4]. Der Verfasser ist der Ansicht, dass Quetschhähne, Glashähne, oder in dem Gummischlauch über der Ausflussspitze angebrachte Glaskugeln, kurz irgend eine zwischen Theilung und Ausflussspitze angebrachte Abschlussvorrichtung Ungenauigkeiten der Ablesung bedingten und empfiehlt deshalb, wie dies schon sehr häufig geschehen ist, das Bürettenrohr unten direct in die Auslaufspitze übergehen zu lassen und die Abschlussvorrichtung an das obere Ende zu verlegen. Zu diesem Zwecke ist dieses obere Ende durch Schlauch

[1] Vergl. diese Zeitschrift **41**, 507.
[2] Zeitschrift f. Instrumentenkunde **19**, 143.
[3] Chem. News **80**, 314.
[4] Chemiker-Zeitung **25**, 10.

mit einem abwärts gebogenen gleich dicken Rohr verbunden. Dieses Rohr ist an seinem freien Ende ausgezogen und mit einem kurzen Stück Kautschukschlauch verbunden, welches mittelst einer Klemmvorrichtung mit feiner Schraube geschlossen wird. Diese Klemmvorrichtung befindet sich an einem gabelförmigen, verschiebbaren Arm eines Statives, in welches die Bürette eingespannt wird. Das Füllen der Bürette geschieht durch Ansaugen.

Die allgemeinere Einführung solcher oben geschlossenen Büretten ist immer daran gescheitert, dass die im oberen Theile eingeschlossene Luft sich bei der kleinsten Temperaturerhöhung ausdehnt und ein Ausfliessen der Flüssigkeit bewirkt. (W. S.)

Als Filtrirmaterial beim Abfiltriren von Mangansuperoxyd oder phosphormolybdänsaurem Ammon empfehlen Geo. Wm. Sargent und Jno Kirk Faust[1]) Zinnsand.

Sie benutzen Filtrirröhrchen, deren Obertheil etwa 3 *cm* Durchmesser und 8—9 *cm* Länge hat, mit 12 *cm* langem, engerem Stiele.

Auf den Boden des weiteren Theiles legen die Verfasser etwas Glaswolle. Hierauf kommt eine 0,6 *cm* hohe Schicht Zinnsand und darüber etwas Asbest, um den Sand zusammenzuhalten. Vor dem Gebrauch lässt man mehrmals Salpetersäure durch das Filterröhrchen fliessen.

Beim Abfiltriren von Mangansuperoxyd wird, wenn der Niederschlag zu dick ist, durch am oberen Ende des Filterröhrchens wirkenden Luftdruck der Flüssigkeitsablauf beschleunigt.

Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, wird Sand, Asbest und Niederschlag in ein Becherglas gebracht, in welchem man das Mangansuperoxyd titrirt.

Bei der Anwendung des Röhrchens zur Filtration des phosphormolybdänsauren Ammons wird das sonst häufig lästige Hinaufkriechen des Niederschlags vermieden. Er lässt sich leicht auf dem Filter mit Ammon lösen. Nach dem Auswaschen ist das Filter dann sofort für eine neue Bestimmung bereit.

---

1) The Journal of the American chemical Society **21**, 287.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zum Nachweis des Kupfers, des Quecksilbers, des Eisenoxyds und der Chromate empfiehlt P. Cazeneuve[1]) die Verwendung des Diphenylcarbazids. Das genannte Reagens muss vollkommen rein und weiss sein; zu diesem Zweck lässt man dasselbe aus Eisessig oder besser aus Aceton krystallisiren und erhält dann nach dem Trocknen ein reines Präparat.

Bei dem Nachweise des Kupfers wird die mit Natriumcarbonat annähernd neutralisirte Lösung mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten, alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazid (1 : 100)[2]) versetzt; bei einem Kupfergehalt der Lösung von 1 : 1000 oder concentrirteren Lösungen bildet sich sofort eine intensiv violette Färbung, die beim Durchschütteln von Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin aufgenommen wird. Bei verdünnteren Kupferlösungen 1 : 10000 benutzt man eine kalt bereitete Auflösung des Diphenylcarbazids in Benzin, in welchem das Reagens nur wenig löslich ist, indem man 10 *cc* der neutralisirten Kupferlösung mit 5 *cc* der Benzinlösung durchschüttelt.

Die Emulsion nimmt hierbei sehr rasch eine violette Färbung an, welche sich dann deutlicher nach der Abscheidung des Benzins zu erkennen gibt. Auch in einer Verdünnung von 1 : 100000 geben neutrale Lösungen noch eine deutliche Reaction.

Auf Zusatz einer Spur Eisessig, wie auch beim Durchschütteln mit etwas Ferrocyankaliumlösung, darf die Reaction nicht verschwinden. Dieses Verhalten unterscheidet die Reaction auf Kupfer scharf von der Reaction des Diphenylcarbazids auf Eisenoxydsalze.

Neutrale Lösungen der Mercuri- und Mercurosalze geben mit Diphenylcarbazid sofort eine violettblaue Färbung, die mit derjenigen des Kupfers nicht verwechselt werden kann und die gleichfalls von Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin gelöst wird. Die Ausführung der Reaction erfolgt in derselben Weise wie bei dem Kupfer. Die Färbung bleibt in nicht zu verdünnten Lösungen (1 : 10000) auf Zusatz eines Tropfens

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] **23**, 701.

[2]) Der zu verwendende Alkohol muss vollkommen frei von Kupfer und Zink sein.

Salpetersäure bestehen, während die durch das Kupfer hervorgerufene Färbung unter gleichen Bedingungen verschwindet.

Die Lösungen der Eisenoxydsalze geben beim Durchschütteln mit der Benzinlösung des Diphenylcarbazids eine pfirsichrothe Färbung; durch Zusatz eines Tropfens Eisessig oder besser einer einprocentigen Ferrocyankaliumlösung verschwindet die Färbung fast vollständig. Die Reaction ist zwar weniger empfindlich als diejenige auf Kupfer und Quecksilber, immerhin zeigt sich in einer Verdünnung von 1 : 100000 noch eine schwache Färbung.

Zum Nachweis der Chromate gibt man zu der mit Essigsäure oder besser mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung festes Diphenylcarbazid. Beim Schütteln bildet sich eine violette Färbung, die jedoch von Benzin aus der wässrigen Lösung nicht aufgenommen wird. Die Reaction zeigt sich auch bei einer Verdünnung von 1 : 1000000; selbst in einer Verdünnung von 1 : 10000000 lässt sich noch eine Färbung wahrnehmen, wenn man die Reaction in einem Flüssigkeitsvolumen von 500 *cc* ausführt, indem man hierbei 0,1—0,2 *g* festes Diphenylcarbazid zufügt und mit etwa 2 *cc* concentrirter Salzsäure versetzt; ein Ueberschuss des Diphenylcarbazids ist hier nicht nachtheilig. Da die Reaction bei Gegenwart von freier Salzsäure auftritt und die Färbung von Benzin nicht aufgenommen wird, ist eine Verwechslung der Chromate mit dem Kupfer oder Eisen ausgeschlossen. Zu erwähnen ist, dass auch Blei- und Zinksalze in relativ concentrirter Lösung mit der Benzinlösung des Diphenylcarbazids eine leichte Rosafärbung geben können; die Reaction lässt sich jedoch nicht leicht mit den oben erwähnten verwechseln. Noch weniger wird dies bei Gold- und Silbersalzen der Fall sein, bei welchen zugleich eine Abscheidung von Metall stattfindet.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks lässt Pouget[1]) das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefelzink auf eine abgemessene und überschüssige Menge einer Jodlösung von bekanntem Gehalt einwirken, wobei das Schwefelzink im Sinne folgender Gleichung zersetzt wird:

$$ZnS + 2J = ZnJ_2 + S.$$

Nach beendeter Reaction kann das überschüssige Jod durch Titration mit Natriumhyposulfitlösung zurückbestimmt werden.

---

[1]) Comptes rendus **129**, 45.

Diese Methode wird jedoch nur dann als vortheilhaft zu bezeichnen sein, wenn sich die Filtration und das Auswaschen des Zinksulfids vermeiden lassen. Um dies zu erreichen, befolgt der Verfasser die folgende Arbeitsweise, welche zu den besten Resultaten führte.

Man versetzt die saure Zinklösung zunächst mit Natriumacetat (20 *cc* einer 10 procentigen Lösung auf 0,1 *g* Zn), fügt dann tropfenweise Ammoniak hinzu, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, und schliesslich einen Ueberschuss von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser (100 *cc* auf 0,1 *g* Zn). Die Flüssigkeit wird nun erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist, was sich in etwa $^3/_4$ Stunden erreichen lässt; das Kochen kann jedoch auch unbeschadet länger fortgesetzt werden. Nach dem Erkalten fügt man zu der Flüssigkeit eine abgemessene Menge einer titrirten Jodlösung, durch welche das vorhandene Schwefelzink unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird, vorausgesetzt, dass Jod in genügender Menge vorhanden ist. Nach einigen Minuten bestimmt man sodann das überschüssige Jod in bekannter Weise durch Titration mit Natriumhyposulfit zurück.

Zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid bemerkt E. Murmann[1]), dass sich das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge wesentlich beschleunigen lässt, wenn man vor der Fällung mit Schwefelammonium mit Quecksilberchloridlösung versetzt und zum Aufsaugen des Niederschlages einen »Rohrtiegel«[2]) anwendet. Durch den mitausgefällten Niederschlag von Schwefelquecksilber wird das fein vertheilte Zink- oder Mangansulfid mitgerissen und erhält so die Eigenschaft sich rasch abzusetzen, klar zu filtriren und viel schwerer wieder durch das Filter zu gehen. Auch ist der Niederschlag dadurch leichter sichtbar und durch die Menge des Quecksilbersulfids so vermehrt, dass wägbare Verluste an Zink oder Mangan kaum eintreten können. Das Quecksilbersulfid verflüchtigt sich bei späterem Glühen leicht und vollständig.

Bei kleinen Mengen Niederschlag empfiehlt es sich, die Poren des Filters durch etwas warm gefälltes und durch Decantiren ausgewaschenes Quecksilbersulfid zu verkleinern.

Der Verfasser führt zum Beweise der Brauchbarkeit des Verfahrens mehrere günstige Beleganalysen an. Bei der Bestimmung von etwa

---

1) Monatshefte f. Chemie **19**, 404.
2) Diese Zeitschrift **38**, 248 (1899).

0,25 *g* Zinksulfid wurden vor der Fällung mit Schwefelammonium 10 *cc* concentrirte Quecksilberchloridlösung hinzugefügt. Einen besonderen Vortheil bietet das Verfahren bei der Bestimmung kleiner Manganmengen, da die Niederschläge sofort und nicht erst nach tagelangem Stehen filtrirt werden können.

Ausser bei Zink und Mangan hat der Verfasser den Zusatz von Quecksilbersulfid auch mit gutem Erfolg beim Zinnoxydhydrat versucht; es ist anzunehmen, dass sich das einfache Mittel auch in vielen anderen Fällen bewähren wird.

Ueber die Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduction mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod. Diese zuerst von Scherer vorgeschlagene Methode ist wiederholt geprüft und bereits mehrfach abgeändert worden; so haben sich namentlich F. Mohr, H. Kremer und Landolt[1]), A. C. Oudemans[2]), A. E. Haswell[3]) und Bruel[4]) mit der Methode beschäftigt, ohne dass es jedoch gelungen ist, auf die Reaction zwischen Ferrisalzen und Natriumthiosulfat ein wirklich brauchbares analytisches Verfahren zu gründen.

J. T. Norton jun.[5]) hat nun die Reaction eingehend studirt und dabei versucht, die verschiedenen Fehlerquellen auszuschliessen, welche der Methode anhaften. Seine Versuche lehren, dass die Lösung für je 0,1 *g* Ferrioxyd auf 400 *cc* zu verdünnen ist, dass die vorhandene Säuremenge nicht über 1 *cc* pro 400 *cc* Wasser betragen soll, dass ferner die Zeit für die Reduction möglichst kurz sein muss, um eine weitergehende Oxydation zu vermeiden, dass ausserdem eine Erhöhung der Temperatur über die normale Lufttemperatur auszuschliessen ist, und dass mindestens ein Thiosulfatüberschuss von 15 *cc* einer $^1/_{10}$ Normallösung angewendet werden sollte. Bei starker Verdünnung ist ausserdem die Benutzung von frisch ausgekochtem Wasser zu empfehlen.

Die Bestimmung des Ferrioxyds ist demnach folgendermaassen auszuführen: Man löst bis 0,2 *g* des Oxyds in Salzäure, dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein und verdünnt mit 800 *cc* frisch ausgekochtem Wasser. Hierauf setzt man einen Tropfen Kaliumrhodanidlösung als Indicator hinzu und lässt in die Flüssigkeit 50 *cc* einer

---

1) Diese Zeitschrift **1**, 214 (1862).
2) Diese Zeitschrift **6**, 129 (1867).
3) Diese Zeitschrift **22**, 86 (1883).
4) Comptes rendus **97**, 954.
5) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **21**, 177.

$^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung einfliessen, deren Wirkungswerth gegen eine bekannte Menge Ferrioxyd festgestellt ist.

Die Flüssigkeit bleibt nun so lange stehen, bis sie vollständig farblos geworden ist, worauf man das überschüssige Thiosulfat mit $^1/_{10}$ Normal-jodlösung und Stärke bestimmt. Beträgt die Menge des Eisenoxyds bis zu 0,2 *g*, so verläuft die Reaction schnell und gibt gute Resultate; es können auch bis 0,4 *g* Eisenoxyd in Arbeit genommen werden, wenn die oben erwähnten Verhältnisse der Acidität und Verdünnung der Lösung genau eingehalten werden.

Die Anwendung von Kupfersulfat, wie Oudemans vorgeschlagen hat, oder von Natriumsalicylat nach Haswell scheint nicht nöthig und verursacht nur Störungen.

Ueber die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat in Mercurichlorid, Mercuronitrat und Mercurinitrat nach der Methode von J. J. Sherer hat J. T. Norton jun.[1]) im Hinblick auf die offenbaren Schwierigkeiten, welche das Verfahren bietet, eingehende Versuche angestellt. Dieselben haben ergeben, dass das Verfahren bei der Bestimmung des Quecksilbers in der Form von Mercurichlorid genaue Resultate liefert, wenn man es unter genauer Beachtung der folgenden Versuchsbedingungen ausführt.

Man bringt die Mercurichloridlösung in einem Literkolben auf 100 *cc*, erwärmt auf 60° C. und lässt eine $^1/_{20}$ Normallösung von Natriumthiosulfat aus einer Bürette in die Lösung einfliessen, bis der zuerst weisse Niederschlag eine bräunliche Färbung annimmt. Hierauf verdünnt man die Lösung mit kaltem Wasser, fügt etwas Asbestfaser hinzu, damit sich der Niederschlag besser zusammenballt, und bringt das Ganze auf ein Filter. Als solches benutzt man am besten einen grossen, perforirten Platinconus, auf welchem eine Filterschicht von Asbest ausgebreitet ist. Der Platinconus wird mittelst einer Gummiverbindung in einen Glastrichter eingesetzt, dessen Röhre durch den Stopfen eines grossen Erlenmeyer'schen Kolbens mit seitlicher Ansatzröhre hindurchgeht. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlags wird das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, mit 3 *g* Jodkalium versetzt und das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurückbestimmt. Die Dauer der Operation darf nicht über 15 Minuten hinausgehen. Ein Zusatz

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 24, 411.

von Salzsäure ist bei der Titration nicht nothwendig und kann nur die Ursache einer Fehlerquelle werden.

Bei Anwendung desselben Verfahrens zur Bestimmung des Quecksilbers, welches in Form von Mercuronitrat oder von Mercurinitrat vorhanden ist, konnte der Verfasser nicht zu brauchbaren Resultaten gelangen.

Zur Trennung und Bestimmung des Quecksilbers als Mercurooxalat. Nach den Angaben der Litteratur werden Lösungen von Mercurosalzen durch Oxalsäure, sowie die sauren und neutralen Oxalate der Alkalien gefällt, während in Mercurichloridlösungen weder durch Oxalsäure, noch durch die Doppeloxalate des Kaliums ein Niederschlag hervorgerufen wird. Auf Grund dieser Thatsachen hat C. A. Peters[1]) eine Bestimmungsmethode für das Quecksilber ausgearbeitet und zwar eine volumetrische Methode, bei welcher die Oxalsäure titrimetrisch zu ermitteln ist, und eine gravimetrische Methode, bei welcher das gefällte Mercurooxalat direct zur Wägung gebracht wird.

Eine Lösung von Mercuronitrat, entsprechend 0,1—0,3 *g* Quecksilber, wurde in der Kälte mit einer auf eine $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung eingestellten Lösung von Ammoniumoxalat gefällt, der Niederschlag wurde über Asbest abfiltrirt, ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und die überschüssige Oxalsäure im Filtrate mit Permanganatlösung zurückbestimmt. Die Bestimmung erfolgte entweder bei Gegenwart von Salzsäure und von Manganosalz bei 20—40° C., oder unter Zusatz von Schwefelsäure in bekannter Weise. Die erhaltenen Resultate sind vollkommen genau.

Versuche, das abfiltrirte Mercurooxalat zu lösen und die Oxalsäure in der Lösung titrimetrisch zu bestimmen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Da Mercurooxalat in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, während sich Mercurioxalat darin mehr oder weniger leicht löst, versuchte der Verfasser festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen sich mit Hülfe verdünnter Salpetersäure eine Trennung der Mercurosalze von kleinen Mengen Mercurisalzen ausführen lässt. Es ergab sich hierbei, dass aus einer Lösung, welche 2 bis 5 % Salpetersäure von 1,15 specifischem Gewicht enthält, das Mercurosalz quantitativ als Oxalat von geringen Mengen von Mercurisalzen getrennt werden kann. Die

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **24**, 402.

Ausführung erfolgt in derselben Weise, wie bei der Bestimmung der Mercurosalze allein. Bei Anwendung von 2 % Salpetersäure ist ein Ueberschuss von Ammoniumoxalat zu vermeiden, und die Menge des Mercurisalzes darf nicht zu gross sein; bei 4 % Salpetersäure verursacht erst ein grösserer Ueberschuss von Ammoniumoxalat zu hohe Werthe, ebenso fallen die Resultate bei 5 % Salpetersäure und einer grösseren Menge Mercurisalz unter Zusatz eines beträchtlichen Ammoniumoxalatüberschusses etwas zu hoch aus, während das Ergebniss bei einer geringeren Mercurisalzmenge normal ist. Ein Ueberschuss von Ammoniumoxalat lässt sich übrigens leicht vermeiden, weil sich das Mercurooxalat bei gutem Umrühren sehr schnell absetzt. In Betreff der Mengenverhältnisse ist zu bemerken, dass von 0,12 *g* Quecksilber in 100 *cc* Lösung 12 % als Mercurisalz vorhanden sein können; auch wenn die als Mercurisalz vorhandene Menge 20 % des Gesammtquecksilbers beträgt, findet kaum eine merkliche Steigerung des Resultates statt. Wird die Mercurosalzmenge verdoppelt, so darf nur die Hälfte der sonst zulässigen Quantität Mercurisalz vorhanden sein.

Alle Versuchsbedingungen, welche für die volumetrische Bestimmung des Mercurooxalats und für die Trennung der Mercuro- und Mercurisalze angegeben sind, gelten auch für die gewichtsanalytische Bestimmung des Mercurooxalates. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Asbestfilter gesammelt, zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Quantitäten von Mercurooxalat mit einem Metallgehalt von 0,12, beziehungsweise 0,22 *g* Quecksilber erlangten über Schwefelsäure in etwa 15 Stunden constantes Gewicht; eine grössere Menge mit etwa 0,3 *g* Metall erforderte eine Trockendauer von etwa 2 Tagen. Ein Trocknen des Niederschlags bei 100° C. oder über 100° C. ist nicht statthaft.

Ueber die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure. Während bei der Titration von Ferrosalzen mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure die Reaction nicht glatt verläuft, sofern der Störung nicht durch einen Zusatz von Manganosalz vorgebeugt wird, ist meist die Ansicht verbreitet, dass bei der Titration von Oxalsäure mit Permanganat vorhandene Salzsäure keinen störenden Einfluss ausübt.

F. A. Gooch und C. A. Peters[1]) haben jedoch nachgewiesen, dass die Titration der Oxalsäure mit Permanganat in salzsaurer Lösung,

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 21, 185.

je nach der Menge der vorhandenen Salzsäure, mit einem geringen, aber nicht zu übersehenden Fehler behaftet ist, der durch eine Entwicklung von Chlor aus der Salzsäure bedingt wird. Diese Bildung von Chlor kann durch ein Manganosalz — Sulfat oder Chlorid — verhindert werden. 1 *g* Manganosalz reicht hin, um die Gleichgewichtsverhältnisse so zu verschieben, dass Titrationen in mässigem Volumen (100—500 *cc*) bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure (5—15 *cc* concentrirte Säure) mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend genau und schnell ausführen lassen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis des Methylalkohols im Aethylalkohol empfiehlt A. B. Prescott[1]) die Alkohole durch Eintauchen einer rothglühenden Kupferspirale in die verdünnte Alkohollösung zunächst in die Aldehyde zu verwandlen. Man oxydirt den Acetaldehyd mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und zwar bei Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds.

Der restirende Formaldehyd kann dann nach Vanino[2]) mit Phloroglucinlösung nachgewiesen werden.

Für den Nachweis von Morphin ist die Lloyd'sche Reaction von Interesse. Ein Gemenge von Morphin und Hydrastin liefert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine Violettblau-Färbung. Bei der Prüfung auf Strychnin ist daher Vorsicht geboten, da als empfindliche Reaction für dieses Alkaloid auch die auftretende Violettblau-Färbung bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat angegeben ist.

J. L. Mayer[3]) hat nunmehr eine Anzahl Alkaloide auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure bei Gegenwart von Hydrastin untersucht.

---

[1]) Pharm. Archives **4**, 86; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 246.
[2]) Diese Zeitschrift **39**, 64.
[3]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **22**, 68.

Er führte die Reaction in der Weise aus, dass er ein Gemenge von 1 Theil Hydrastin mit 8 Theilen des betreffenden Alkaloids mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzte und dann mit dem Glasstabe 5 Minuten lang verrührte. Erst nach dieser Zeit tritt die richtige Färbung ein.

Wie aus der unten angeführten Zusammenstellung ersichtlich ist, liefert von den untersuchten 20 Alkaloiden ausser Morphin nur noch Heroin und Veratrin bei Gegenwart von Hydrastin die Violettblau-Färbung. Diese drei Alkaloide lassen sich dadurch unterscheiden, dass Veratrin mit concentrirter Schwefelsäure allein eine kirschrothe Färbung liefert. Morphin und Heroin differiren in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure; ersteres wird hierdurch orangeroth, letzteres dagegen gelb gefärbt.

Die von Lloyd beobachtete Reaction für Morphin zeichnet sich daher durch ziemliche Eindeutigkeit aus.

Aconitin	Braun
Atropin	Blass-Roth
Berberin	Grünlich-Braun
Brucin	Licht-Braun
Caffeïn	Schmutzig-Weiss
Cinchonin	Schmutzig-Gelb
Cinchonidin	Schmutzig-Weiss
Cocaïn	Keine Veränderung
Codeïn	Blass-Roth
Digitalin	Mahagoni-Farbe
Heroïn	Violett bis Purpur
Homatropin	Blass-Gelb
Hyoscyamin	Schmutzig-Weiss
Morphin	Violett-Blau
Pilocarpin	Licht-Braun
Chinidin	Licht-Grün
Chinin	Grünlich-Gelb
Sparteïn	Grünlich-Gelb
Strychnin	Schmutzig-Weiss
Veratrin	Königs-Purpur

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers, mittelst Phenylhydrazins macht N. Schatz[1]) eine vorläufige Mittheilung. Bekanntlich vereinigen sich 2 Molecüle Phenylhydrazin mit 1 Molecül Glukose zu Phenylglykosazon; der hierbei entstehende Wasserstoff reducirt nun ein drittes Molecül Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak.

Die Umsetzungsgleichungen sind folgende:

1. $C_6H_{12}O_6 + 2H_2N-NH-C_6H_5 = C_6H_{10}O_4(=N-NHC_6H_5)_2 + 2H_2O + H_2.$

2. $C_6H_5-NH-NH_2 + 2H = C_6H_5NH_2 + NH_3.$

Der Verfasser beabsichtigt nun, auf dieser Reaction fussend, eine Bestimmung des Zuckers speciell im Harn auszuführen, indem er den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Magnesia vor und nach der Condensation mit Phenylhydrazin bestimmt. Die Differenz der bestimmten Ammoniakmengen würde dem vorhandenen Zucker entsprechen; 180 Theile Traubenzucker entsprechen nach obigen Gleichungen 17 Theilen Ammoniak. Der Verfasser behält sich vor, durch weitere Versuche die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen.[2])

Bei der Untersuchung von Gerbmaterialien macht J. Paessler[3]) darauf aufmerksam, dass man sich zur Erlangung richtiger und übereinstimmender Resultate stricte an die Vereinbarungen der Chemiker der Lederindustrie zu halten habe.[4])

Für die Filtration ist das angegebene Papier No. 602 von Schleicher & Schüll zu verwenden. Der Verfasser weist darauf hin, dass dieses Papier häufig Unterschiede in der Qualität zeige, indem es manchmal für die unlöslichen Antheile sich durchlässiger erweise als die normale Qualität. Paessler filtrirt in allen Fällen, auch bei fast klaren Lösungen, durch extra starke Faltenfilter von 17 *cm* Durchmesser; die Vorschrift, dass die ersten 150 - 200 *cc* Filtrat verworfen werden sollen, ist inne zu halten, jedoch soll diese Menge auch nicht überschritten werden.

---

[1]) Farmaceft **9**, 974; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 318.

[2]) Vergl. hierzu die Abhandlung von Raimann, diese Zeitschrift **40**, 390.

[3]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes **15**, 3; durch Bull. de la soc. chim. de Paris **25/26**. 767.

[4]) Diese Zeitschrift **38**, 462.

Die Verwendung von Filtern aus tannirtem Papier ist nicht zu empfehlen. Dieselben geben an verdünnte Gerbstofflösungen ihr Tannin ab, während sie aus concentrirten Tannin absorbiren.

Zur Bestimmung der Carbolsäure bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Verbindungen empfiehlt J. F. Tocher[1]) die Titration mit Kaliumpermanganat. 1 *g* Phenol löst man mit Wasser zu 1000 *cc*. Zu 10 *cc* dieser Lösung = 0,01 *g* Phenol fügt man 3—4 *g* Natriumbicarbonat und etwas Wasser; man lässt 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung hinzufliessen und erhält 5 Minuten lang im Kochen. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach erneutem Erwärmen mit $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure bis zur Entfärbung titrirt.

Für 0,01 *g* Phenol werden 29.78 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung gebraucht.

Bei der Trennung der Oxalsäure von Weinsteinsäure hat M. Palladini[2]) dieselben Erfahrungen gemacht, auf die schon vor einiger Zeit W. Fresenius[3]) hingewiesen hat.

In essigsaurer Lösung lässt sich durch Fällen mit Chlorcalcium keine Trennung der beiden Säuren erzielen. Es fällt stets eine nicht unbeträchtliche Menge von weinsteinsaurem Kalk mit; auch durch Kochen des Niederschlages mit starker Essigsäure wird keine Trennung des oxalsauren von dem weinsteinsauren Kalk erzielt.

Auch mittels Silbernitrats lässt sich keine Trennung der Säuren bewirken.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch. Utz[4]) bespricht zunächst die Reaction mit Guajactinctur, auf deren Zusatz sich ungekochte Milch bläuen soll, gekochte jedoch nicht. Namentlich mit

---

1) Pharm. Journ. **66**, 360; durch Zeitsch. f. angew. Chemie **14**, 551.
2) Gazzet. chem. ital. **30**, 446; durch Journal of the chem. Society **80**, 135.
3) Diese Zeitschrift **38**, 116.
4) Pharm. Centralhalle **42**, 149.

Rücksicht auf die Arbeiten von P. Breteau[1]) kommt er zu einem ungünstigen Urtheil über den Werth der Methode. Bessere Resultate erhält man nach einem älteren Verfahren von Rubener[2]), das auf der Veränderung des Lactalbumins beruht.

Das beste Verfahren ist nach Utz dasjenige von Schaffer[3]). Zu 10 *cc* Milch setzt man 1 Tropfen 0,2procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen 2procentiger p-Phenylendiaminlösung und schüttelt stark. Ungekochte Milch wird sofort deutlich blau. Am schönsten tritt die Reaction bei Magermilch ein, Rahm gibt eine mehr graublaue, Molken geben eine violette Färbung. Saure Milch muss vorher mit Kalkwasser neutralisirt werden.

Utz fügt diesen Angaben noch hinzu, dass kleinere Mengen von Formaldehyd die Reaction verzögern, grössere sie vollständig verhindern. Nach kurzem Erhitzen der Milch auf 70° tritt die Reaction noch ganz deutlich ein, nach Erhitzen auf 80° ist sie nur noch schwach; nach kurzem Erhitzen auf 90° tritt die Reaction nicht mehr ein, ebenso nicht nach längerem Erhitzen auf 70° C. oder höhere Temperaturen. m-Phenylendiamin gibt eine ähnliche, jedoch schwächere Reaction, wie die Para-Verbindung.

H. Droop Richmond[4]) kam zu ganz ähnlichen Ergebnissen wie Utz. Die Blaufärbung lässt sich durch Amylalkohol ausschütteln, aber während bei Anwendung der Para-Verbindung die Farbe hierbei in Braun übergeht, bleibt sie blau bei Benutzung des m-Phenylendiamins. Alkali verwandelt die Farbe in Roth. Er empfiehlt m-Phenylendiamin und Amylakohol als das schärfste Reagens.

Einem Verfahren von Bernstein[5]) liegt derselbe Gedanke zu Grunde, wie dem erwähnten von Rubener. 50 *cc* Milch werden mit 4,5 *cc* Normal-Essigsäure versetzt und durch leichte Bewegung des Gefässes coagulirt. Man filtrirt und erhitzt das klare Filtrat im Reagensglase. War die Milch gar nicht oder nur kurze Zeit auf Temperaturen unter 70° erwärmt, so entsteht ein reichliches Coagulum von Lactalbumin.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 569.

[2]) Hygienische Rundschau 1895, S. 1021.

[3]) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmacie 1900, S. 15.

[4]) The Analyst **25**. 231.

[5]) Zeitschrift f. Fleisch- u. Milchhygiene 1900; durch Zeitschr. f. diätet. u. phys. Therapie **4**, 603.

Nachweis von Arsen in Bier und Braumaterialien. Die zahlreichen Arsenvergiftungen, die im vorigen Jahre in Lancashire vorgekommen sind, konnten bekanntlich auf den Genuss arsenhaltigen Bieres zurückgeführt werden. Der Arsengehalt des Bieres rührte seinerseits wieder von einem Arsengehalt der zum Brauen benutzten Glukose her.

Zum schnellen Nachweis des Arsens bedient sich A. C. Chapman[1]) einer geeigneten Modification des Verfahrens von Reinsch.[2]) 300 bis 500 *cc* Bier werden in einem Becherglas mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und auf dem Sandbade erhitzt, bis die Hauptmenge des Alkohols ausgetrieben ist. Man fügt dann etwa $^1/_5$ der zurückbleibenden Flüssigkeitsmenge an Salzsäure hinzu und führt ein Stückchen reine Kupferdrahtgaze von etwa 2 *cm* im Geviert ein, das an einem Kupferstäbchen befestigt ist. Wenn nach einstündigem gelinden Sieden das Kupfer vollkommen blank geblieben ist, kann man sicher sein, dass das Bier frei von Arsen war oder doch wenigstens weniger als 1 Theil arsenige Säure in 1 000 000 Theilen enthielt. Ist das Kupfer jedoch missfarbig, so wird es aus dem Becherglas entfernt, in fliessendem Wasser vollständig abgewaschen, danach mit Alkohol und mit Aether gewaschen und schliesslich bei niedriger Temperatur getrocknet. Dann faltet man es sorgfältig zusammen und bringt es in ein enges, am einen Ende geschlossenes Glasrohr von mehr als 7,5 *cm* Länge.

Man erhitzt das Ende des Rohres allmählich bis zur Rothglut, indem man es hierbei nahezu horizontal hält. Ist Arsen zugegen, so wird es oxydirt, und man erhält ein krystallinisches Sublimat in Gestalt eines weissen Ringes. Dasselbe lässt unter dem Mikroskop die charakteristischen Octaeder oder Tetraeder der arsenigen Säure erkennen.

Von Glukose, Invertzucker und ähnlichen Materialien löst der Verfasser 50 *g* in 200 *cc* Wasser auf, säuert mit 50 *cc* Salzsäure an und verfährt wie mit Bier. Einige dieser Substanzen verkohlen während des letzten Zeitraumes der einstündigen Erhitzung. Es ist deshalb zweckmässig, das Kupfer in solchen Fällen schon früher in gewissen Zwischenpausen aus der Flüssigkeit herauszunehmen und zu betrachten. Bemerkt man hierbei in den ersten 10 bis 15 Minuten eine deutliche Verfärbung des Kupfers, so verfährt man weiter so, wie oben be-

---

[1]) The Analyst **26**, 8.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **5**, 202.

schrieben wurde. Bei dieser Arbeitsweise fand Chapman auch Spuren ohne jede Schwierigkeit auf, vorausgesetzt, dass sie als arsenige Säure zugegen waren.

Neben deutlich arsenhaltigen Bieren, die unter Verwendung unreiner Glukose oder unreinen Invertzuckersyrups hergestellt waren, fand der Verfasser auch in einer beträchtlichen Anzahl Biere, die lediglich aus Malz allein hergestellt waren, äusserst geringe Spuren Arsen auf. Auch in Malzproben konnte er bei Verarbeitung von 100 *g* Substanz unendlich kleine Spuren Arsen finden. Ob hierfür die Kohle, die zum Heizen der Malzdarre dient, verantwortlich zu machen ist, oder ob der Arsengehalt sich bis zur Gerste wird zurück verfolgen lassen, bleibt eine offene Frage.

A. H. Allen[1]) theilt zunächst eigene und fremde Erfahrungen über den Arsennachweis im Bier nach Marsh und nach Gutzeit mit. Bei dem Marsh'schen Verfahren können im Bier enthaltene Sulfite störend wirken, indem der Wasserstoff bei der Arsenwasserstoff-Entwicklung die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff überführt, letzterer aber das Arsen dann als Sulfür ausfällt. Allen oxydirt deshalb bei Anstellung dieser Probe zunächst mit Bromwasser, entfernt den Bromüberschuss durch Kochen und fügt dann in dem Entwicklungsgefäss noch etwas Kupferchlorür hinzu.

Für Massenuntersuchungen fand auch Allen das Verfahren von Reinsch sehr befriedigend. Auch hier zerstört er zunächst die Sulfite. 100 *cc* Bier werden mit Salzsäure und etwas Bromwasser versetzt und einige Minuten gekocht. Dann wird eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure zugegeben, um etwa höher oxydirtes Arsen wieder zu arseniger Säure zu reduciren, und schliesslich mit einem 1 *qcm* grossen Stück Kupferfolie gekocht. Im übrigen verfährt Allen ebenso wie Chapman. 1 Theil arsenige Säure in 2 000 000 Theilen Bier soll so noch eine deutliche Reaction geben.

Auch die Commission der Manchester Brewers' Central Association[2]) empfiehlt die Benutzung der Methode von Reinsch unter Anwendung von 200 *cc* Bier.

Den Nachweis fremden Stärkemehls in der Chocolade gründete Possetto[3]) auf die Jodstärkereaction. Er verwendet eine Lösung von

---

1) The Analyst **26**, 10.
2) The Analyst **26**, 13.
3) Pharm. Centralhalle **39**, 155.

5 *g* Jod und 10 *g* Jodkalium in 100 *cc* Wasser. 2 *g* des zu untersuchenden Cacaopulvers etc. kocht man im Reagensrohr mit 20 *cc* Wasser 2 Minuten lang, lässt erkalten und fügt, ohne umzurühren, noch 20 *cc* Wasser und 0,5 *cc* des Reagens hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich nun von oben her blau. Bei reinem Cacao verschiedener Herkunft ist dieses Blau nicht rein und die Blaufärbung verschwindet bereits nach wenigen Minuten, um rothen bis braunen Farbentönen Platz zu machen. Mit fremder Stärke versetzter Cacao soll dagegen intensive Blaufärbung zeigen, die stundenlang beständig bleibt. Man soll nach diesem Verfahren noch 1 Procent fremdes Mehl nachweisen können.

Bestimmung des ursprünglichen Titers von gefärbter Seide. Unter dem Titer der Seide versteht man das Gewicht eines Fadens von 450 *m* Länge, ausgedrückt in Einheiten (déniers) von 0,05 *g*. Gianoli und Zappa[1]) theilen die Erfahrungen mit, die sie bei Feststellung dieses Werthes an gefärbter Seide sammeln konnten. Falls die gefärbte Seide ausschliesslich der Wirkung von Zinnsalzen unterworfen war, kann die Bestimmung des ursprünglichen Gehaltes an Seide mit genügender Annäherung ausgeführt werden, indem man von dem Gewichte eines Fadens von bestimmter Länge das Gewicht des fixirten Metallsalzes abzieht, welches man durch Bestimmung der Asche der Phosphorsäure und der Kieselsäure[2]) erhalten hat. Mit diesen Ergebnissen stimmen diejenigen nahe überein, welche man erhält, indem man den Stickstoffgehalt bestimmt und daraus den Fibroingehalt berechnet, indem man annimmt, dass dieses 19 % Stickstoff enthält. Um zu dem wirklichen Gehalt an Rohseide zu gelangen, ist noch der Verlust beim Degummiren (22 %)[3]) und die normale Feuchtigkeit hinzuzuzählen.

Bei schwarzer Seide versagen beide Methoden und zwar die Aschenbestimmung deshalb, weil wegen der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der schwarzen Farbe das Verhältniss zwischen Aschengehalt und Erschwerung in weiten Grenzen schwankt. Die Stickstoffbestimmung dagegen führt deshalb nicht direct zum Ziele, weil bei

1) Chemiker-Zeitung **24**, 620.

2) Versuche der Verfasser ergaben, dass 100 Theile durch Natriumphosphat und Natriumsilicat fixirtes Zinnoxyd einer Gewichtszunahme der Seide von 161,5 % entsprechen.

3) Vergl. hierzu R. Gnehm bei G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 4. Aufl., **3**, 1041.

schwarz gefärbter Seide meist Berliner Blau als Grund angewendet wird. Es muss also der Stickstoff des Berliner Blaus gesondert ermittelt und von dem nach Dumas zu bestimmenden Gesammt-Stickstoff abgezogen werden. Hierzu erwärmten die Verfasser die zu untersuchende Probe mit Quecksilberoxyd und Wasser, um das Ferrocyaneisen zu zersetzen. Das in Lösung gegangene Cyanid wurde alsdann in Zinkcyanid übergeführt und mit Silbernitrat gefällt. Die Cyanbestimmung wird schliesslich durch Wägung des beim Glühen des Cyansilbers zurückbleibenden metallischen Silbers bewirkt.[1]).

Hinreichend mit den nach diesen Verfahren erhaltenen Werthen stimmten diejenigen überein, welche die Verfasser durch Abziehen der Farbe mit warmer Sodalösung und warmer Kaliumbioxalatlösung oder durch Abziehen mit Natriumsulfidlösung und mit Salzsäure erhielten.

Bestimmung des Perchlorates im Chilisalpeter. N. Blattner und J. Brasseur[2]) bestimmen zuerst das Chloridchlor in üblicher Weise. Dann wägen sie 5 bis 10 *g* getrockneten, fein pulverisirten Salpeter ab, mischen mit 8 bis 10 *g* reinem (chlorfreien) Kalkhydrat und erhitzen die Mischung in einem bedeckten Tiegel etwa 15 Minuten über der Flamme des Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten schüttet man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, löst in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung das Chlor gewichtsanalytisch in üblicher Weise oder volumetrisch nach Volhard. Die Differenz gegen das Chloridchlor entspricht dem vorhandenen Perchlorat. Man kann die Reduction des Perchlorats in gleicher Weise auch bei Gegenwart von gebranntem Kalk oder von Calciumcarbonat vornehmen, aber dann lässt sich die geschmolzene Mischung nicht so leicht aus dem Tiegel entfernen.

Die Verfasser wiesen später[3]) darauf hin, dass bei dem zur Zersetzung des Perchlorats nöthigen Erhitzen stets etwas Nitrit aus Salpeter gebildet wird. Dieses wirkt aber störend beim Titriren nach Volhard. Blattner und Brasseur schlagen deshalb nunmehr vor, die Schmelze von 5 *g* Salpeter und 7 bis 8 *g* Kalkhydrat mit Wasser in einen Messkolben von 125 *cc* Inhalt zu bringen und nach erfolgter

---

1) In dieser Vorschrift fehlt jede Angabe, wie das in Wasser und Alkohol unlösliche, dagegen in Alkalien und Cyankalium lösliche Zinkcyanid behufs Fällung mit Silbernitrat in Lösung gebracht werden soll. L. G.

2) Chemiker-Zeitung **22**, 589.

3) Chemiker-Zeitung **24**, 767.

Auflösung der löslichen Salze auf 128 *cc* aufzufüllen [1]). Von der klar filtrirten Lösung versetzt man 100 *cc* (= 4 *g* Nitrat) mit Methylorange als Indicator und neutralisirt genau mit verdünnter Salpetersäure. Dann kann man das Chlor nach Mohr mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator titriren.

Dieselben Verfasser beschreiben schliesslich [2]) noch eine Methode zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat neben einander. Dieselbe beruht darauf, dass schweflige Säure leicht Chlorat zu Chlorid reducirt, auf Perchlorat dagegen ohne Wirkung ist. Man bereitet eine Lösung von 20 bis 40 *g* Substanz in 200 *cc* und titrirt zunächst in 50 *cc* dieser Lösung das Chloridchlor nach Mohr mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Andere 50 *cc* derselben Lösung werden mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt oder mit 50 *cc* einer gesättigten wässerigen Lösung von reiner schwefliger Säure gemischt. Hierauf erhitzt man zum schwachen Kochen, um die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, und setzt dann der noch heissen Flüssigkeit gefälltes Calciumcarbonat zu, um die gebildete Schwefelsäure abzusättigen. Nach dem Erkalten wird das Chlor titrirt, und man erhält die Summe des Chlorid- und Chlorat-Chlors. Die Bestimmung des Perchlorats erfolgt schliesslich nach der oben beschriebenen Methode.

Die Verfasser konnten bei Untersuchung einer grösseren Zahl von Mustern von sogenanntem raffinirtem Chilisalpeter die Gegenwart von Chlorat nicht feststellen, wohl aber Perchloratmengen, die zwischen 0,15 und 1,00 $^0/_0$ lagen.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Werthbestimmung officineller Extracte liefert E. Merck [4]) interessante und beachtenswerthe Beiträge.

Der Verfasser unterzieht die Methoden, welche das D. A.-B. IV sowie einige andere Pharmakopoeen zur Werthbestimmung von Extracten

1) 3 *cc* dienen als Correctur für das Volumen des unlöslichen Rückstandes.
2) Chemiker-Zeitung **24**, 793.
3) Bericht über das Jahr 1900, S. 1.

angeben, einer eingehenden kritischen Besprechung, welche durch zahlreiche vergleichende Versuche unterstützt wird, ich kann auf eine Besprechung dieser letzteren nicht näher eingehen, sondern muss dieserhalb auf das Original verweisen und mich darauf beschränken die Verbesserungsvorschläge wiederzugeben, welche der Verfasser bei den einzelnen Präparaten den Forderungen des D. A.-B. IV gegenüber macht.

Um möglichst vielen Fehlerquellen aus dem Wege zu gehen schlägt der Verfasser vor Extractum belladonnae in folgender Weise zu untersuchen:

Man löst 4 *g* des Extractes in 6 *cc* Wasser und spült diese Lösung mit 10 *cc* Wasser in eine Schüttelflasche. Hierauf gibt man 100 *cc* Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 *cc* Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt sofort etwa 5 Minuten lang. Man lässt das Ganze alsdann gut verschlossen etwa 20 Minuten lang stehen und filtrirt hierauf die Aetherschicht durch ein trockenes Filter von 9—10 *cc* Durchmesser in eine gut gereinigte Flasche oder ein Kölbchen, wobei man durch Bedecken mit einem Uhrglase ein Verdunsten des Aethers möglichst verhindert. Sollte beim Schütteln der Extractlösung sich eine Emulsion gebildet haben, so dass sich der Aether nicht oder nur theilweise abscheidet, so gibt man nach Ablauf der angegebenen Zeit einige Gramme Traganthpulver in die Mischung und schüttelt so lange, bis sich die wässerige Lösung mit dem Traganth zusammenballt, worauf man nach viertelstündigem Stehenlassen die Aetherschicht leicht und vollständig abgiessen kann. In jedem Falle erhält man reichlich 75 *cc* ätherische Lösung, so dass man dreimal je 25 *cc* in Untersuchung nehmen kann. Jede dieser 25 *cc*, entsprechend 1 *g* Extract, titrirt man für sich, hat also die Möglichkeit, seine Resultate controliren zu können, ohne von einer neuen Extractausschüttelung abzuhängen.

In eine Flasche, von der man sich durch blinde Versuche überzeugt hat, dass sie kein Alkali abgibt, bringt man 50—60 *cc* Wasser, 5 Tropfen Jodeosinlösung und 20 *cc* Aether, schüttelt und lässt so lange $^1/_{100}$ Normalsalzsäure zufliessen, bis nach erneutem Schütteln die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Auf diese Weise kann man die besondere Bestimmung der Alkalinität des Wassers umgehen, da die so erhaltene Mischung auf den neutralen Punkt eingestellt ist. Hierzu gibt man 25 *cc* der nach oben angegebener Vorschrift erhaltenen ätherischen Alkaloidlösung und titrirt mit $^1/_{100}$ Normalsalzsäure. Die bis zur Entfärbung der wässerigen Schicht verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Säure, mit

0,28 *g* multiplicirt, gibt den Procentgehalt des untersuchten Extractes an Alkaloiden an.

Was den Indicator anlangt, so zieht Merck das Jodeosin bei der Titration narcotischer Extracte allen anderen Indicatoren vor, unter der Voraussetzung, dass nur Aether zu dem Extractionsverfahren benutzt wird.

Extractum chinae. Das D. A.-B. IV hat für Chinaextract dasselbe Verfahren vorgeschrieben, wie für Belladonnaextract; die Fehlerquellen fallen hier nicht so sehr ins Gewicht, da zur Titration $^1/_{10}$ Normallösung dient, und der Alkaloidgehalt ein viel grösserer ist. Die Titration bietet für den weniger Geübten ziemlich viel Schwierigkeit, weil der Umschlag des verwendeten Indicators, des Hämatoxylins, sehr langsam vor sich geht und der individuellen Beurtheilung viel Spielraum lässt. Merck schlägt deshalb vor für die Chinaextracte die gewichtsanalytische und die titrimetrische Alkaloidbestimmung neben einander auszuführen, was sich auch leicht mit einander verbinden lässt, wenn man nach der Vorschrift des Verfassers in folgender Weise arbeitet.

In einem Porzellanschälchen löst man 3 *g* wässeriges Chinaextract in 10 *cc* Wasser, giesst die Lösung in eine 250 *cc* fassende Schüttelflasche und spült mit 10 *cc* Wasser nach. Zu dieser Mischung gibt man 150 *cc* Aether, schüttelt gut durch, fügt 10 *cc* Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt das Ganze sofort mindestens 5 Minuten lang kräftig. Dann überlässt man das Gemisch gut verschlossen etwa 20 Minuten der Ruhe. Sollte sich eine Emulsion gebildet haben, was bei diesem Extract häufig vorkommt, so gibt man einige Gramme Traganthpulver zu, wie oben bei Belladonnaextract angegeben wurde. Eine Beeinträchtigung der Resultate durch Traganth hat der Verfasser bisher nicht constatiren können. Die ätherische Alkaloidlösung giesst man durch ein trocknes Filter und verwendet je 50 *cc* = 1 *g* Extract zur Einzelbestimmung. In gewogenen, 100 *cc* fassenden Kölbchen destillirt man je 50 *cc* dieser Lösung ab und trocknet den Rückstand bei 100 bis 110° bis zum constanten Gewicht. Man erhält nach dem angegebenen Verfahren die Alkaloide fast farblos oder doch nur schwach gelb gefärbt, während sie, nach der Angabe des D. A.-B. IV, durch Ausschütteln mit Alkohol und Chloroform erhalten, meist so unrein ausfallen, dass sie zur Wägung nicht geeignet sind, namentlich bei spirituösem Chinaextract. Hat man durch Wägen den Alkaloidgehalt ermittelt, so kann man die Rückstände titriren. Zu diesem Zwecke löst man sie im Kölbchen in 5—10 *cc* Weingeist, gibt dann 50 *cc* Wasser zu, wobei sich

ein Theil der Alkaloide ausscheidet, und lässt nach Zugabe von alkoholischer Hämatoxylinlösung[1]) so lange $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zufliessen, bis die Alkaloide wieder in Lösung gegangen sind, und die rothe Farbe der Lösung über rothgelb in rein gelb übergegangen ist. Die Anzahl der Cubikcentimeter Salzsäure, mit 0,0309 multiplicirt, ergibt den Gehalt des Chinaextractes an Alkaloiden.

Auch das spirituöse Chinaextract kann man nach der angegebenen Methode untersuchen. Da es in Wasser unlöslich ist, so reibt man 3 *g* davon zu feinem Pulver, reibt mit 10 *cc* Wasser und etwas Natriumcarbonatlösung an, spült mit weiteren 10 *cc* in eine 250 *cc* fassende Schüttelflasche und verfährt dann weiter, wie oben.

Extractum Hydrastis fluidum. Die vom D. A.-B IV angegebene Untersuchungsmethode ist einfach und gut, dagegen ist der vom Arzneibuch angegebene Minimalgehalt mit 2 % etwas hoch angesetzt. Das Hydrastisfluidextract setzt bekanntlich beim Aufbewahren etwas ab; wie der Verfasser durch Versuche festgestellt, enthielten diese Ausscheidungen jedoch kein Hydrastin.

Zur Untersuchung von Extractum Strychni gibt Merck folgende Vorschrift:

In einer Schüttelflasche löst man 0,1 *g* Brechnussextract in 5 *g* absolutem Alkohol und 10 *g* Wasser, gibt 95 *g* Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 *cc* Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt sofort etwa 10 Minuten lang kräftig um. Nachdem das Ganze mindestens eine Viertelstunde lang ruhig gestanden hat, filtrirt man die ätherische Lösung durch ein trocknes Filter in ein reines Kölbchen und wiegt davon 50 *g*, entsprechend 0,05 *g* Extract, in eine Schüttelflasche, in welcher sich ein neutrales Gemisch von 50 *cc* Wasser, 20 *cc* Aether und 5 Tropfen Jodeosinlösung befindet. Nachdem man noch 20 *cc* $^1/_{100}$ Normalsalzsäure zugefügt hat, titrirt man mit $^1/_{100}$ Normalkalilauge bis zur Röthung der wässerigen Schicht. Die verbrauchte Anzahl Cubcentimeter Säure, mit 7,29 multiplicirt, ergibt den Procentgehalt des untersuchten Extractes an Brechnussalkaloiden.

Auf die Werthbestimmung des Extractum nucis vomicae liquidum der britischen Pharmakopoee, welche der Verfasser gleichfalls eingehend bespricht, kann ich hier nur hinweisen; ebenso wie auf die bei der Bereitung von $^1/_{100}$ Normallösungen einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln.

---

[1]) Man verwende eine vorräthig gehaltene Lösung 1:100, da eine frisch bereitete Lösung meist blauvioletten statt rothen Farbenumschlag gibt.

Zur Prüfung der Myrrha liefert C. H. Greenish[1]) einen Beitrag. Zur Erkennung der Myrrha schlägt der Verfasser folgendes Verfahren vor: 0,5 *g* der grobgepulverten Droge werden 10 Minuten lang mit 10 *cc* Aether unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Man verdampft 2 *cc* des ätherischen Filtrates auf einem Uhrglase, die eine dünne Schicht hinterlassen, welche durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen eine violette Farbe annimmt; diese Reaction soll für Myrrha charakteristisch sein.

Ueber die Untersuchung von Fructus Foeniculi berichtet Neumann-Wender[2]). Der Verfasser weist darauf hin, dass in jüngster Zeit von Sadagóra aus allein eine grosse Menge gefärbte und theilweise entölte Fenchelfrüchte nach anderen Ländern versendet wurden, und dass noch grössere Mengen von anderen Plätzen versandt worden sind.

Der Verfasser unterscheidet drei Sorten von entöltem Fenchel:

1. Die Pressrückstände der Destillation im Dampfstrome, welche aus kleinen schwarzbraunen, leicht zerreiblichen Körnern mit sehr geringem Oelgehalte bestehen.

2. Früchte von gleichfalls brauner Farbe, aber etwas besserem Aussehen, die von der Destillation mit Wasser herrühren.

3. Körner, die aus den Branntweinbrennereien stammen; sie zeigen sich nur wenig verändert, und der Oelgehalt beträgt noch etwa 1 bis 2%. Der Fenchel wird in Leinensäckchen eingebunden und diese in den Apparat so eingehängt, dass die Weingeistdämpfe die Früchte durchstreichen. Da zur Destillation in der Regel ein fuselhaltiger Branntwein benutzt wird, so zeigen diese Fenchelfrüchte einen leicht erkennbaren Fuselgeruch.

Von Färbemitteln hat der Verfasser Chromgelb mit Schwerspath und Schüttelgelb nachgewiesen. Die gefärbten und ausgezogenen Früchte sinken in Wasser in der gleichen Zeit unter wie echte, normale Früchte. Zur Erkennung des verdächtigen Fenchels übergiesst man diesen mit Weingeist und reibt ihn zwischen den Fingern ab, wodurch der Farbstoff entfernt und die dunkelbraune werthlose Frucht mittels der Lupe leicht erkennbar wird. Macerirt man solchen Fenchel 24 Stunden in einem Kelchglase mit Wasser, so färbt sich dieses dunkelbraun, während die vollwerthige Droge das Wasser unter gleichen Bedingungen nur gelblich grün färbt.

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **56**, 6.
[2]) Pharm. Centralhalle **41**, 18.

Berichtigung.

Im Jahrgang **40** dieser Zeitschrift, Seite 46, Zeile 4 von oben sowie im Autorenregister des Bandes **40** lies van Eekenstein, Alberda statt van Eckenstein, Alberda.

Ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweissbestimmung.

Von

Adolf Jolles.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Von den exacten Methoden der quantitativen Eiweissbestimmung gelangen im Wesentlichen die Abscheidung und Wägung des Eiweisses oder die Bestimmung desselben aus der Stickstoffmenge nach der Kjeldahl-schen Methode zur Anwendung. Obgleich diesen beiden Methoden gewisse geringe Mängel anhaften, so sind ihre Resultate doch ziemlich verlässlich, und für die nachstehend beschriebene Methode der Eiweissbestimmung war nicht der Gedanke maassgebend, die Genauigkeit zu erhöhen, sondern vielmehr das Bestreben nach leichterer Ausführbarkeit, sowohl in Bezug auf die Zeitdauer als auch auf die nothwendigen Hülfsmittel. Die vorgeschlagene Methode beruht im Principe darauf, dass die vorschriftsmässig abgeschiedenen Eiweisskörper mit Permanganat in schwach saurer Lösung oxydirt werden, und hierauf nach vorangegangener Neutralisation der Stickstoff in einem Azotometer durch unterbromigsaures Natron frei gemacht und gemessen wird. Hierbei liefert jeder Eiweisskörper einen bestimmten Procentsatz an Stickstoff, und umgekehrt kann man aus der gemessenen Stickstoffmenge den Eiweissgehalt berechnen. Da durch viele Versuche für jeden Eiweisskörper die Constanz dieses Factors festgestellt wurde [1], so ist diese Methode principiell der Kjeldahl'schen Bestimmung gleichzusetzen. hat aber den Vortheil der schnelleren und leichteren Ausführung. Diese Methode dürfte sich namentlich für physiologisch-chemische Zwecke eignen, und es sei im Folgenden beispielsweise ihre praktische Anwendung auf Harne beschrieben.

---

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 32, 361.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF

Es ist anzunehmen, dass sie mit den gebotenen Abänderungen auch zu analogen Zwecken verwendet werden kann.

A. Quantitative Eiweissbestimmung im Harn.

Die gewichtsanalytische Bestimmung liefert in der Regel exacte Resultate. Sie erfordert jedoch mehrere Wägungen und eine peinliche Sorgfalt bei der Trocknung des Eiweissniederschlages, da sonst leicht Zersetzungen und Umwandlungen eintreten können. Dazu kommt, dass es in schleimigen, eitrigen und zähflüssigen Harnen ausserordentlich schwierig ist, die abgeschiedenen Eiweisskörper von den schleimigen Substanzen und dem Fällungsmittel völlig zu trennen, so dass in solchen Fällen das Wägen geringe Fehler nach sich ziehen würde. Um das zeitraubende Trocknen und wiederholte Wägen zu ersparen, wird vielfach in dem ausgewaschenen Coagulum der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und aus demselben die Eiweissmenge berechnet. Da im Harne neben Serumalbumin auch Serumglobulin vorkommt, so hängt die Genauigkeit der Bestimmung von dem Factor ab, mit dem das Gewicht des gefundenen Stickstoffes multiplicirt wird. Thatsache ist, dass durch Multiplication mit 6,3 in der Regel eine exacte Eiweissbestimmung resultirt. Nichtsdestoweniger kommen nach meinen vergleichenden Untersuchungen auch Harne vor, bei welchen durch Multiplication des Stickstoffes mit 6,25 respective 6,35 die richtigen Werthe resultiren.

Die praktische Ausführung nach diesen zwei Methoden ist ziemlich zeitraubend, und es hat sich daher naturgemäss ein Bedürfniss nach solchen Methoden ergeben, welche mit geringeren Ansprüchen an die technische Fertigkeit des Analytikers, mit einfacheren Hülfsmitteln und mit geringerer Zeitdauer das Eiweiss im Harne zu bestimmen gestatten. Hierher gehört die polarimetrische Bestimmung, die aber zu ungenauen Resultaten führt, da im Harne gewöhnlich nicht ein, sondern mehrere verschiedene Eiweisskörper von verschiedenem specifischem Drehungsvermögen enthalten sind. Auch die densimetrische Methode, welche darauf beruht, dass das specifische Gewicht des Harnes vor und nach der Abscheidung des Eiweisses mittelst des Pyknometers bestimmt und die Differenz in dem specifischen Gewichte mit der Zahor'schen Zahl (400) multiplicirt wird, liefert ungenaue Resultate. Das Verfahren von Roberts und Stolnikoff in der Modification von Brandberg, welches auf der Erfahrung beruht, dass bei der Eiweissprobe nach Heller die Ringbildung um so früher eintritt, je eiweissreicher die Flüssigkeit ist, hat

nur den Charakter einer Schätzungsmethode und liefert noch ungenauere Resultate als die vorhergenannten Methoden.

Die vielfach in Verwendung stehende Esbach'sche Methode, welche im Princip auf der Bestimmung der Eiweissmenge aus der Höhe des Niederschlages beruht, der sich bei Anwendung des Esbach'schen Reagens in 24 Stunden bildet, liefert ungenaue Resultate, die zuweilen, namentlich bei zähflüssigen und eitrigen Harnen absolut unbrauchbar sind.

Auch die in Vorschlag gebrachten maassanalytischen Bestimmungsmethoden geben wenig befriedigende Resultate.

Wir sehen somit, dass eine vereinfachte, verlässliche Methode zur quantitativen Bestimmung des Albumins im Harne einem thatsächlich vorhandenen Bedürfnisse entspricht. Ich habe vor etwa zwei Jahren zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn statt der gewichtsanalytischen, respective titrimetrischen Methode die Messung des aus diesen Körpern nach vorangegangener Oxydation durch unterbromigsaures Natron entwickelten Stickstoffes vorgeschlagen.[1]) Diese Methode ist in der »Chemiker-Zeitung«[2]) von O. Makowka einer eingehenden Nachprüfung unterzogen worden; derselbe gelangt auf Grund seiner Resultate zu dem Ergebnisse, dass meine Methode »als eine vollkommen zuverlässige und exacte bezeichnet werden kann, die wegen der relativen Einfachheit in der Ausführung vollste Beachtung in der Praxis verdient.« Auch E. Richter bestätigt in dieser Zeitchrift **41**, 350, dass meine Methode bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen sehr exacte Resultate liefert.

Im Nachstehenden beschreibe ich ein analoges Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Eiweisses im Harne. Die hier in Betracht kommenden Eiweisskörper spalten bei entsprechend geleiteter Oxydation — wie ich bereits früher gezeigt habe[3]) — die Hauptmenge des Stickstoffes in Form von Harnstoff ab. Allerdings wird der Harnstoff, falls die Temperatur- und Concentrationsverhältnisse, sowie der Verlauf der Reaction, nicht peinlich genau eingehalten werden, weiter in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, was jedoch für analytische Zwecke vollkommen gleichgültig ist, da bekanntlich Ammoniaksalze bei der Zersetzung durch unterbromigsaures Natron ihren Stickstoff quantitativ in Gasform abgeben.

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **30**, 222.
2) Chemiker-Zeitung **25**, No. 103 (1901).
3) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **32**, 361.

Um diejenige Stickstoffmenge festzustellen, welche die im Harne vorhandenen, coagulirbaren Eiweisskörper nach der Oxydation durch unterbromigsaures Natron entwickeln, habe ich den empirischen Weg eingeschlagen, indem ich aus einer grossen Zahl eiweisshaltiger Harne den Stickstoff der abgeschiedenen Eiweisskörper, sowohl volumetrisch als auch nach Kjeldahl, und zum Vergleiche die Eiweisskörper auch gewichtsanalytisch bestimmt habe. Wie aus den nachfolgenden Beleganalysen hervorgeht, ist das Verhältniss zwischen Eiweiss und entwickeltem Stickstoff für die praktisch in Betracht kommenden Fälle genügend constant und beträgt im Mittel 7,68, das heisst man muss das Gewicht des volumetrisch gemessenen Stickstoffes mit 7,68 multipliciren, um die Eiweissmenge zu erhalten. Wenngleich zugegeben werden muss, dass die Methode insofern mit einem kleinen Fehler behaftet ist, als der Factor 7,68 nicht in allen Fällen genau ist, so muss doch andererseits berücksichtigt werden, dass derselbe Einwand bezüglich der Ermittelung der Eiweissmenge aus dem Stickstoffgehalte nach Kjeldahl durch Multiplication mit 6,25 geltend gemacht werden kann.

Ich habe in meiner oben erwähnten Arbeit über die Eiweisskörper reines Serumalbumin, welches im Wesentlichen den coagulirbaren Eiweisskörper des Harnes darstellt, nach derselben Methode behandelt und ein nahezu übereinstimmendes Verhältniss gefunden. Um also den Eiweissgehalt im Harne zu bestimmen, muss man das Gewicht des entwickelten Stickstoffes mit der Zahl 7,68 multipliciren.

Die Ausführung der Methode ist folgende: Man bringt ein bestimmtes Volumen möglichst frischen Harnes — bei eiweissreichen 25 oder 50 *cc*, sonst 100 *cc* — in ein Becherglas, macht denselben durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure ganz schwach sauer, versetzt mit etwas Kochsalzlösung und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum Sieden. Der Niederschlag wird rasch auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser chlorfrei gewaschen. Hierauf wird Filter sammt Niederschlag auf ein passendes Uhrglas ausgebreitet und mit warmem, destillirtem Wasser in ein Becherglas von circa 500 *cc* Inhalt quantitativ abgespritzt. Dann bringt man den Inhalt des Becherglases durch Abspritzen des Glasrandes mit destillirtem Wasser auf circa 300—400 *cc*, setzt 5 *cc* einer Schwefelsäurelösung vom specifischen Gewichte 1,4 hinzu und erwärmt zunächst auf dem Drahtnetze. Nun wird der Inhalt des Becherglases bei ruhigem Kochen so lange mit einer Kaliumpermanganatlösung von 8 *g* im Liter, und

zwar zunächst je 1 *cc* auf einmal, versetzt, bis der letzte Permanganatzusatz bei weiterem Kochen nicht mehr vollständig verschwindet, sondern sich unter Abscheidung von Manganhyperoxyd zersetzt. In diesem Falle wird die Flüssigkeit weiter eingedampft, bis sich das abgeschiedene Manganhyperoxyd wieder vollkommen gelöst hat. Hierauf setzt man von der Permanganatlösung so lange je 1 *cc* auf einmal zu, bis die durch den letzten Permanganatzusatz bedingte Abscheidung von Manganhyperoxyd nach circa $^1/_4$ bis $^1/_2$ stündigem Kochen nicht mehr verschwindet. Alsdann ist der Oxydationsprocess beendet. Sollte während des Kochens der Inhalt des Becherglases auf circa 100 *cc* heruntergegangen und der Oxydationsprocess noch nicht beendet sein — was bei eiweissreichen Harnen zuweilen vorkommt — dann füllt man das Becherglas neuerdings mit destillirtem Wasser auf circa 400 *cc* auf und setzt bei schwachem Kochen den Permanganatzusatz in der beschriebenen Weise bis zum Endpunkte der Reaction fort. Nunmehr entfernt man die am Boden des Gefässes sich absetzende geringe Abscheidung von Manganhyperoxyd mit einigen Körnchen reiner Oxalsäure und engt die Lösung durch Kochen auf circa 50 *cc* ein. Alsdann lässt man die Flüssigkeit in einem Kühlgefässe erkalten und setzt vorsichtig circa 33 procentige Natronlauge (335 *g* Aetznatron pro 1 *l* Wasser) cubikcentimeterweise bei beständigem Kühlen zu, bis sich ein flockiger Niederschlag abzuscheiden beginnt, und Lackmuspapier gebläut wird; hierbei muss jedoch die Lösung auf circa 15 bis 20° erkaltet sein, damit nicht etwa gebildetes Ammoniak entweichen kann.

Die Bestimmung des Stickstoffes in dieser Lösung wird nun so durchgeführt, dass die Flüssigkeit im Schüttelgefäss eines Azotometers [1]) mit unterbromigsaurem Natron versetzt, und das Volumen des entwickelten Stickstoffes gemessen wird. Es ist selbstverständlich, dass hierbei die Cautelen, welche bei der Gasanalyse erforderlich sind, eingehalten werden müssen (gleiche Temperatur während des Versuches et cetera). Bezüglich der Details der Ausführung verweise ich auf meine volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn.

Aus dem gemessenen Volum wird mit Hülfe der bekannten Formel, respective der Tabelle, das Gewicht des Stickstoffes berechnet und durch Multiplication mit 7,68 das Gewicht des Eiweisses in der angewendeten

1) Siehe diese Zeitschrift **41**, 355.

Menge gefunden. Die Methode beansprucht bei einiger Uebung circa $2^1/_2$ bis 3 Stunden.

Beleg-Analysen.

I. In 200 *cc* Harn wurde der Albumingehalt gewichtsanalytisch bestimmt.

Gefunden . . . . 0,3462 *g* Eiweiss,
pro Liter Harn . . 1,7310 *g* « .

II. Stickstoff nach Kjeldahl im getrockneten Eiweissniederschlage aus 200 *cc* Harn.

Vorgelegte Säure . . . . . 20,00 *cc*,
zurücktitrirte Lauge . . . . 12,08 « ,
verbraucht . . . . 7,92 *cc* Säure.
1 *cc* Säure = 7,00505 *mg* N.
Gefunden . . 55,47999 *mg* Stickstoff,
pro Liter Harn . 277,39995 « « ,

$$\frac{\text{Eiweiss}}{\text{Stickstoff}} = \frac{346,2}{55,47999} = 6,240 \text{ (theoretisch 6,25).}$$

III. Volumetrische Bestimmung.

Der aus 200 *cc* Harn abgeschiedene Niederschlag wurde oxydirt, und das Oxydationsproduct auf 250 *cc* aufgefüllt.

a) 100 *cc* lieferten 15,68 *cc* N bei 14° C. u. 745 *mm* B.
b) 100 *cc* « 15,68 *cc* N « « « « « « «.

1 *cc* N = 1,151 *mg* N,
1,151 × 15,68 × 2,5 = 45,1192 *mg* N,
pro Liter Harn = 225,6 *mg* N.

Der volumetrisch gefundene Stickstoff beträgt somit 81,31 % des nach der Kjeldahl'schen Methode gefundenen, denn

$$\frac{45,1192}{55,480} = 81,31.$$

Der Factor F, mit dem der volumetrisch gefundene Stickstoff multiplicirt werden muss, um die Eiweissmenge zu erhalten, ist $\frac{1731}{225,6} = 7,67$.

Aus der grossen Zahl von durchgeführten Versuchen lasse ich nachstehend einige Ergebnisse tabellarisch folgen. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Eiweissgehalt von 100 *cc* verschiedener Harne.

Laufende Nr.	Eiweiss	Stickstoff nach Kjeldahl		Stickstoff volumetrisch		Factor, mit dem der volumetrische N multiplicirt werden muss, um das Eiweiss zu erhalten	Der volumetrisch gefundene N beträgt % des nach Kjeldahl gefundenen
	g	g	%	g	%		
1.	0,1823	0.02905	15,93	0,02388	13,10	7.63	82,22
2.	0,11425	0,01821	15,94	0,01476	13,92	7,74	81,06
3.	0,2964	0.047275	15.95	0,03872	13,07	7,66	81,90
4.	0,03025	0,004824	15,93	0,003951	13,06	7,66	81,94
5.	0.3306	0,052645	15,93	0,04279	12,94	7,72	81,23
6.	0,08828	0,014079	15,94	0,01139	12,90	7,75	80,93
7.	0,07744	0.012398	16,01	0,01007	13,00	7,69	81,22
8.	0,08052	0,012867	15,98	0.01059	13,15	7.60	82,30
9.	0,4063	0,065089	16,02	0,05268	12.96	7,71	80.93
10.	0,2518	0,040262	15,99	0.03287	13,05	7,66	81,14
				Im Mittel:		7,68	81,48

Wir sehen aus den Zahlen, dass der Factor, mit dem man den volumetrisch entwickelten Stickstoff multipliciren muss, um das Gewicht des Eiweisses zu erhalten, in allen betrachteten Fällen zwischen 7,60 und 7,75 beträgt. Diese Differenzen sind so unbedeutend, dass man unbedenklich die Eiweissmenge durch Multiplication des gefundenen Stickstoffes mit der im Mittel resultirenden Zahl von 7,68 berechnen kann.

Der volumetrisch gefundene Stickstoff beträgt im Mittel 81,48 % des nach Kjeldahl gefundenen. — Meine schon früher publicirten Versuche mit krystallisirtem Serumalbumin, dargestellt aus Pferdeblutserum nach Gürber, ergaben 81,10 % volumetrisch entwickelbaren Stickstoff. Bei Vergleichung dieser Zahlen ist ausserdem zu bedenken, dass im Harn neben Serumalbumin geringe Mengen von Serumglobulin zur Abscheidung gelangen. Jedenfalls beweisen die gefundenen Zahlen die Constanz der aus Harnalbumin nach erfolgter Oxydation entwickelbaren Stickstoffmenge.

Ich habe in einer Reihe von Harnproben den Albumingehalt einerseits gewichtsanalytisch, andererseits volumetrisch unter Berücksichtigung des Factors 7,68 bestimmt und lasse nachstehend einige Beleg-Analysen folgen:

Laufende Nummer	I. Eiweiss pro 100 cc Harn gewichtsanalytisch g	II. Eiweiss pro 100 cc Harn volumetrisch g	Differenz zwischen II und I in Procenten
1	0,1753	0,1762	+ 0,5
2	0,1480	0,1469	— 0,8
3	0,0662	0,0665	+ 0,5
4	0,0209	0,0210	+ 0,3
5	0,5116	0,5106	— 0,2
6	0,2432	0,2454	+ 0,9
7	0,0978	0,0973	— 0,5
8	0,3041	0,3020	— 0,7

Aus den obigen Daten ergibt sich, dass die nach der volumetrischen Methode erhaltenen Resultate nur minimale Differenzen gegenüber den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen aufweisen, welche in keinem Falle 1 % übersteigen. Erwägt man, dass die volumetrische Methode weder eine Wage, noch eingestellte Lösungen beansprucht, eine geringere Zeitdauer als die gewichtsanalytische oder Kjeldahl'sche Methode erfordert und bei einiger Uebung leicht durchführbar ist, so dürfte diese Methode in medicinisch-chemischen Laboratorien, an Kliniken und Krankenanstalten et cetera, wo fortlaufende Harn-Untersuchungen zur Durchführung gelangen, einige Beachtung verdienen.

Ueber Stannochlorid.

Von

M. de Jong, Apotheker.

A. Löslichkeit in Aether.

Vor Kurzem wurde mir von einem hiesigen Fabrikanten ein Gemisch zur Untersuchung übergeben, welches ich zuerst mit Aether ausschüttelte. Ich liess denselben verdunsten und erhielt als Rückstand gut ausgebildete farblose Kryställchen, die sich fettig anfühlten und anorganischer Natur waren. Sie schmolzen bei geringer Erwärmung. Blieb die ätherische Lösung einige Zeit ruhig stehen, so bildete sich

bald ein weisser Niederschlag. In Wasser lösten sich die Krystalle nicht, sondern gaben eine milchartige Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier erst röthete, dann entfärbte. Die wässerige Flüssigkeit hatte einen intensiv sauren Geschmack.

Nun sind bekanntlich nur eine geringe Anzahl anorganischer Körper in Aether löslich, nämlich Schwefel, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Quecksilbercyanid, essigsaures Quecksilber, Eisenchlorid und Borsäure.[1])

Aus den oben angeführten Eigenschaften des von mir durch Aether abgeschiedenen anorganischen Körpers ist ersichtlich, dass derselbe nicht zu den genannten gehört. Als ich die in meinem Besitz befindliche Litteratur darauf durchsuchte, ob es nicht doch noch einen anorganischen Körper gibt, der sich in Aether löst, und den Dr. Schoorl (a. a. O.) nicht genannt hat, fand ich, dass er keinen ausgelassen hat und ging nun zur Untersuchung der in reichlicher Menge aus dem Gemisch ausgeschiedenen Substanz über. Dabei kam ich zu der Ueberzeugung, es mit einem Zinnsalz zu thun zu haben, nämlich mit Stannochlorid. Ich nahm sodann käufliches Stannochlorid und untersuchte, ob es in Aether löslich ist. Und in der That, nach Schütteln mit Aether, Abfiltriren und Verdunsten ergab sich, dass ein grosser Theil des Salzes in Lösung gegangen war. Liess man die klare Lösung eine Zeit lang stehen, so bildete sich ein Niederschlag, offenbar basisches Stannochlorid. Nach dem Abfiltriren desselben bildet sich in dem Filtrat nach einiger Zeit wieder ein Niederschlag. Säuert man dagegen die ätherische Lösung von Stannochlorid mit Salzsäure an, so bleibt dieselbe klar.

Aus dem oben Angeführten geht hervor, dass Stannochlorid nicht nur in mit Salzsäure versetztem Wasser oder Alkohol löslich ist, sondern auch in Aether.

Bis jetzt war der Zusatz von Salzsäure zu neutralen Lösungsmitteln nöthig, um Stannochlorid in Lösung zu bringen. Aus weiteren Arbeiten wird sich ergeben, dass es noch einige andere Lösungsmittel für Stannochlorid gibt, bei denen der Zusatz von Salz- oder einer anderen Säure überflüssig ist. Ich betrachte diese Thatsache als wichtig genug, speciell für die praktisch arbeitenden Chemiker, um dieselbe schon jetzt, obgleich meine Arbeiten in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen sind, zu erwähnen.

---

[1]) Siehe Dr. Schoorl: Uebersichten und Tabellen, S. 32.

B. Nachweis von Arsen mit Hülfe von ätherischer Zinnchlorürlösung.

Als ich die oben beschriebene Wahrnehmung gemacht hatte, dachte ich gleich an das Bettendorf'sche Reagens[1]), das, wenn es nur irgend wie wirksam sein soll, peinlich genau nach der Vorschrift hergestellt und aufbewahrt werden muss.

Ich stellte mir nun statt der salzsauren, wässerigen Zinnchlorürlösung eine ätherische Lösung dieses Salzes her und fügte zu derselben etwas starke Salzsäure, welche mit einem Tropfen Liq. Fowleri versetzt war. Danach schüttelte ich das Gemisch, erwärmte einen Augenblick, und zu meinem grössten Erstaunen entstand sehr bald an der Berührungsstelle der beiden Schichten ein prachtvoller bräunlich-rother Ring, welcher nach einigen Minuten noch intensiver wurde, während die Aetherschicht eine hellbraune Färbung annahm.

Diese Reaction bildete nun die Grundlage zahlreicher ähnlicher Versuche, welche von Herrn Stork in besonders accurater Weise ausgeführt wurden, wofür ich ihm an dieser Stelle gern meinen Dank abstatte.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass eine an dem Berührungspunkt zweier Flüssigkeitsschichten entstehende Reaction einer Farbenreaction vorzuziehen ist, da letztere sich über die ganze Flüssigkeit verbreitet. Das zeigt sich deutlich in unserem Fall, wo der Ring in Folge des verschiedenen specifischen Gewichts der Flüssigkeiten entstehen muss, und wo man nicht, wie bei der Salpetersäure- oder Eiweiss-Reaction die Flüssigkeiten mit Vorsicht auf einander zu schichten braucht.

Bei der von mir angegebenen Reaction entsteht der Ring gerade in Folge des Durcheinanderschüttelns, während bei den beiden oben genannten Reactionen der Ring beim Schütteln verschwindet. Führt man die Reaction nach Bettendorf aus und zweifelt man an der Anwesenheit von Arsen, so hat man das Gemisch nur mit einer reichlichen Menge Aether zu schütteln. Entsteht an der Berührungsfläche der beiden Schichten kein bräunlich rother Ring, so ist kein Arsen vorhanden.

---

[1]) Deutsche Pharmakopoee IV, S. 426; Hager II, S. 943; siehe auch R. Fresenius: Qualitative Analyse, 16. Aufl., S. 238.

Wenn die Reaction in oben beschriebener Weise ausgeführt wird, und man die Aetherschicht verdunsten lässt, so fällt das Arsen aus. Nach Versetzen mit Aether und Schütteln erhält man den Ring sogleich wieder. Die Salzsäureschicht bleibt klar, während die Aetherschicht sich schwach braun färbt.

Nun handelte es sich zuerst darum, festzustellen, ob der Ring aus Arsen besteht, oder nicht. Aus zu diesem Zweck angestellten Versuchen ging hervor, dass der Ring bei Abwesenheit von Arsen nicht entsteht. Dann brachte ich die gerade nur den braunen Ring bildende Flüssigkeit, bei Anwendung von 1 *mg* arseniger Säure, in ein Probirröhrchen und erhielt nach einigem Erwärmen einen prachtvollen Arsenspiegel, womit bewiesen ist, dass sich in dem Ring Arsen befindet. Die für die Ausführung der Reaction erforderliche Zeit beträgt eine Minute, während das Reagens einige Minuten zu seiner Darstellung braucht. Man verfahre auf folgende Weise, wobei der Vollständigkeit halber die Zahlenverhältnisse angegeben sind, obgleich die Reaction nicht an bestimmte Zahlen gebunden ist.

25 *g* Zinnchlorür (purum) werden in ein 150 *cc* fassendes Fläschchen gebracht, in welchem sich 100 *cc* Aether befinden. Hierzu fügt man, nachdem die grössere Menge des Salzes gelöst ist, so viel Salzsäure (purum Ed. III), bis die ätherische Lösung vollkommen klar ist (etwa 20 *cc*), und giesst sodann die klare Flüssigkeit ab.

Die Substanz, die auf Arsen untersucht werden soll, wird mit 5 *cc* Salzsäure versetzt, dann fügt man 5 *cc* des Reagens hinzu und schüttelt gut durch. Der Probircylinder wird nun in Wasser von 40° C. gebracht und wenigstens 1 Minute darin gelassen. Ein bräunlich-rother Ring an der Berührungsstelle von Salzsäure und Aether zeigt die Gegenwart von Arsen an.

Um die Empfindlichkeit dieser Reaction festzustellen, ersuchte ich Herrn Stork, verschiedene Verdünnungen zu bereiten. Er löste 1 *g* arseniger Säure in etwas Salzsäure und brachte die Lösung auf 100 *cc*. Jeder Tropfen aus Lebaigue's Zähler enthielt nun 0,5 *mg* arseniger Säure. Dann wurde ein solcher Tropfen mit 5 *cc* Salzsäure versetzt, mit 5 *cc* des Reagens vermischt und 1 Minute in Wasser von 40° C. gehalten. Dieser Versuch wurde fortgesetzt, bis nur $^1/_{50}$ *mg* arseniger Säure zur Anwendung kam, also eine Verdünnung von 1 : 250 000 erreicht war, und auch dann war noch deutlich ein farbiger Ring wahrzunehmen.

Bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 und einem Flüssigkeitsvolumen von 5 *cc* war der Aether zwar einigermaassen bräunlich gefärbt, aber ein sehr deutlich gefärbter Ring war nicht mehr zu erkennen.

Hier will ich noch einen letzten Versuch beschreiben. Ich brachte in ein Probirröhrchen 4,5 *cc* concentrirter Salzsäure und 0,5 *cc* verdünnter Schwefelsäure, dazu fügte ich das Reagens und 100 *mg* Wismuthnitrat. Das Ganze wurde dann 5 Minuten auf 40 ° C. erhitzt und abkühlen gelassen, worauf die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos blieb. Denselben Versuch wiederholte ich nach Hinzufügen eines Tropfens Sol. Fowleri. Nach einiger Zeit entstand der Ring, welcher durch Schütteln wiederum stärker wurde.

Wenn sich dieser letzte Versuch als stichhaltig erweist, so hat das von mir dargestellte Reagens einen bedeutenden Vorzug vor dem von Bettendorf, denn letzteres bedingt die Abwesenheit von Schwefelsäure, da bei Gegenwart derselben zum Beispiel aus Wismuthsulfat durch Reduction Wismuthsulfid gebildet werden kann.

C. Stannochlorid als Lösungsmittel für Bleisulfat.

Bekanntlich gehört Bleisulfat zu den schwer löslichen Körpern. Schoorl gibt in seinem oben erwähnten Buch (S. 22—24) an, dass man es durch Kochen mit Natriumcarbonat oder Digeriren mit Natriumthiosulfat oder einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumacetat in Lösung bringen kann, und erwähnt schliesslich noch die Methode der Aufschliessung mit kohlensaurem Natronkali.

Eine entscheidende und sehr bequeme Methode zur Auffindung von Bleisulfat beruht auf der Thatsache, dass dieses Salz in ausgezeichneter Weise in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür löslich ist, besonders wenn das Bleisulfat frisch gefällt ist.

Ich brachte 500 *mg* Bleisulfat, 1 *g* Zinnchlorür und 10 *cc* Salzsäure in ein Probirröhrchen und kochte dieses Gemisch. Nach einigen Minuten war das Bleisulfat fast völlig in Bleichlorid umgewandelt. Die klare Flüssigkeit goss ich nun in ein anderes Röhrchen und fügte 10 *cc* kaltes, destillirtes Wasser hinzu. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, schied sich eine reichliche Menge von Bleichloridkrystallen aus. Darauf wurde die saure Zinnlösung abgegossen, die Krystalle mit wenig kaltem, destillirtem Wasser gewaschen und dann in genügend heissem, destil-

lirtem Wasser gelöst. Von dieser Lösung, die ich in zwei Portionen getheilt hatte, versetzte ich die eine Hälfte mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, worauf sich sofort ein schwerer, weisser Niederschlag ausschied. Die andere Hälfte säuerte ich unter Zusatz von etwas Kaliumacetat mit Essigsäure an und fügte Kaliumbichromatlösung hinzu. Sofort entstand ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher sich vollständig in Natronlauge löste.

Aus oben Gesagtem geht hervor, dass Bleisulfat auf diese Weise innerhalb weniger Minuten gelöst und nachgewiesen werden kann.

In einem folgenden Aufsatze hoffe ich über Baryumsulfat berichten zu können.

Amsterdam, Februar 1902.

Vorschläge zu einer rationellen Folge von Siebnummern der zu agriculturchemischen und ähnlichen technischen Untersuchungszwecken dienenden Siebsätze.

Von

Adolf Mayer.

Zu zahlreichen analytischen Zwecken, namentlich auch in den der Landwirthschaft dienenden naturwissenschaftlichen Disciplinen, bedient man sich der Methode des Siebens. Bei der Samencontrole, für die Bodenuntersuchung, zur Werthbestimmung fein vertheilter Handelsdünger ist dieselbe im Gebrauch. Auch das Kochsalz, bestimmt für die Käse- und Butterfabrikation, wird häufig nach einer bestimmten Korngrösse geschätzt. In allen diesen Fällen macht man Gebrauch von Sieben mit in bestimmten Verhältnissen steigenden Lochgrössen. Aber das Princip der Steigerung der auf einander folgenden Nummern ist meines Wissens noch nirgends ernstlich untersucht. Und doch scheint es mir, wie aus Folgendem erhellen dürfte, nicht gleichgültig, hierüber eine theoretische Auseinandersetzung zu veranlassen, nicht nur, um Einheit zu erzielen, da, wo sie noch fehlen sollte, sondern hauptsächlich, um die Vorbedingungen eines rationellen Systems festzustellen, welches, ist es einmal erlangt, von selbst zur praktischen Einheit führen dürfte.

Zunächst dürfte sich aus Folgendem ergeben, wie wenig die jetzt bestehenden Systeme rationell sind. Zum Beispiel für die Samen-

controle wird von Tharand aus geliefert ein Siebsatz von folgender Steigerung:

Lochweite: 0,5 *mm*
1 «
1,25 «
1,5 «
2 «

Jede Siebnummer unterscheidet sich mithin von der nächst stehenden Nummer mit der kleineren Lochweite durch eine Zunahme der

Lochweite von 0,5 auf 1 *mm* = 100 %
« « 1 « 1,25 *mm* = 25 %
« « 1,25 « 1,50 « = 20 %
« « 1,50 « 2 « = $33^1/_3$ %.

Aehnliche Zahlenfolgen werden auch bei Bodensieben gefunden, oder es wird auch wohl beim Fehlen von solchen der Tharander Siebsatz zur mechanischen Bodenanalyse benutzt — sehr zum Nachtheil des rationellen Ausdrucks der Körnelung, während ja für Samensiebe eine scheinbar unregelmässige Aufeinanderfolge wegen des Zweckes des Ausscheidens ganz bestimmter Samensorten (zum Beispiel Cuscuta) von festen Dimensionen eine gewisse praktische Bedeutung für sich in Anspruch nehmen kann. Von der Körnelung eines Dünensandes, in welchem alle möglichen Uebergänge von Korngrössen vertreten sein können, bekommt man aber durch die Zerlegung mit Hülfe des Tharander Siebsatzes ein ganz falsches Bild, indem die Korngrösse, bei welcher der Siebsatz einen grossen Sprung macht 0,5—1 *mm*, stets viel reichlicher vorkommen muss; ebenso bei der Beurtheilung des Molkereisalzes und bei allen anderen unorganischen Substanzen.

Das Orth'sche Bodensieb hat offenbar diesem Umstande Rechnung getragen und besitzt die Nummern 0,2; 0,5; 1; 2; 5 *mm*, wodurch die procentischen Zunahmen entsprechen: 150, 100, 100, 150 %, also immerhin noch an der in Rede stehenden Unregelmässigkeit leiden, wenn sie auch einen grossen Fortschritt bezeichnen gegenüber dem noch von Sachsse vertheidigten Knop'schen Siebsatze, bei welchem noch die Bezeichnungsweise Rübsen-, Coriander- und Erbsengrösse eine grosse Rolle spielt.

Zu einem irrationellen Siebsystem [1]) wird man verleitet durch unser hlensystem, welches an und für sich schon willkürlich die Zahl unserer ıger als Grundlage nahm, so dass man später bei Ausbildung des Rechnens t Decimalbrüchen an diese Grundlage gebunden war. Rein empirisch :gehend, wird man sich so viel wie möglich und schon wegen der techchen Ausführbarkeit des rechnerisch Gefundenen an ganze Zahlen d einfache Decimalbrüche halten, und gibt nur instinktiv der »Ratio« viel nach, dass man bei sehr groben Sieben von mehreren Millitern Lochweite weniger an Brüche denkt als bei feinen Sieben. Nieınd würde einen Siebsatz, der (in der Lochweite) von 1 ab geradezu n ganzen Zahlen folgte, vernünftig finden, da man wohl fühlt, dass einen grossen Unterschied ausmacht, ob man es mit Körnern von 1 ɜr von 2 *mm* zu thun hat, es aber wenig verschlägt, ob dieselben oder 12 mm Durchmesser haben. Hiermit ist aber unbewusst das incip eines procentisch gleichmässigen Zuwachses bereits anerkannt.

Bei einigem Nachdenken erhellt, dass das Postulat einer rationellen ›igerung der Lochweite ist, einen regelmässigen procentischen Zuchs so viel wie möglich mit unserem Zahlensystem zu vereinigen; nn wählen wir einen an sich zu wünschenden Zuwachs, zum Beispiel %, so kommen wir bald zu technisch und mnemotechnisch unıuchbaren Zahlen, wie zum Beispiel:

1 *mm*
1,5 «
2,25 «
3,375 «
4,0625 «

Nur, wenn man um 100 % zunehmen lässt, bleibt man in den nzen Zahlen, den Potenzzahlen von 2, gelangt aber zugleich zu einem · die meisten Zwecke viel zu grossen Zuwachs, in Folge dessen der nze praktische Zweck des Siebens illusorisch wird.[2])

---

[1]) Dasselbe gilt auch noch, wiewohl in sehr abgeschwächtem Maasse, für ȝ alte System, die Siebnummern zu wählen und zu bezeichnen durch die bei ahtsieben in der Technik übliche Methode, die Anzahl der Drähte auf den ;li·chen „Jnch" anzuführen, wobei auch der procentische Zuwachs für jede folgende ımmer eine Variabele, allerdings eine regelmässig sich ändernde Variabele ist.

[2]) Bei den Bodensieben werden, wie wir gesehen, allerdings die Nummern
1, 2 5, 10
·lfach gebraucht, und hierbei ist der Zuwachs stellenweise ebenso gross. Will ›n so grosse Intervalle gelten lassen, dann würde sich nach dem weiter im ›te entwickelten Systeme das Verhältniss 1 : 2,2 : 4,6 : 10, abgerundet aus 2,153 : 4,636 : 10, empfehlen. Die abwechselnde Steigerung 1 : 2 und 1 : 2,5 doch viel zu wechselnd.

Die einzige Weise, um zu einer rationellen und zugleich brauchbaren Folge zu gelangen, ist mithin, dass man es so einrichtet, dass man periodisch zur ganzen Zahl zurückkehrt und zwar so, dass man dabei die Grundlage unseres Zahlensystems, die Zahl 10, berücksichtigt. Erkennt man diesen Grundsatz an, so ist nur noch festzustellen, wieviel Stufen zwischen dem Einer und dem Zehner sein sollen. Die Anzahl dieser Stufen wird grösser sein müssen als 4, da schon bei dem ganz unzulässig grossen Zuwachs von 100 % die nächst niedrig liegende ganze Zahl bis zur Erreichung der Zehn etwas überschritten wird. Nehmen wir also versuchsweise 5. Die Grösse des Zuwachses x berechnet sich dann

$$(1 + x)^5 = 10,$$

also

$$\log. (x + 1) = \frac{\log. 10}{5}.$$

Hieraus ergibt sich $x = 0{,}585$ und folgende Steigerung:

1
1,585
2,512
3,982
6,311
10

Nimmt man 6 Stufen, so würden die Ziffern werden:

1
1,468
2,155
3,166
4,647
6,820
10

bei 7 Stufen:

1
1,390
1,932
2,685
3,732
5,188
7,211
10

und bei 8 Stufen:

1
1,334
1,779
2,374
3,167
4,244
5,659
7,550
10

Also abgesehen davon, dass in den letzten Fällen die Stufen, die meisten praktischen Zwecke in's Auge gefasst, schon recht nahe bei einander liegen, hat die Abtheilung in 5 Stufen den entschiedenen Vortheil, dass kleine Abrundungen genügen, um verhältnissmässig einfache Zahlen zu gewinnen. Rundet man zum Beispiel ab 1, 1,6, 2,5, 4, 6,3, 10, dann sind die jeweiligen Zuwachsprocente

60, 56, 60, 57,5, 59,

also genügend gleichartig, da der willkürlich gemachte Fehler kleiner ist als die Präcision, mit welcher Sieblöcher gemacht werden können. Zudem hat das System den Vortheil, dass jede vierte Zahl beinahe oder absolut genau das Vierfache der Ausgangszahl ist.

Sollte für irgend einen Zweck eine kleinere Steigerung nöthig sein, so hindert nichts, zwischen die vorgeschlagenen Nummern noch mittelst logarithmischer Interpolation je eine Nummer einzuschieben.

Ausserdem hat der gemachte Vorschlag den Vortheil, dass die Steigerung von beinahe 60 % von der einen Korngrösse zu der anderen fast dieselbe ist, die man beim Schlämmprocess, welcher sich ja bei der Bodenanalyse als ein dem Sieben analoges Mittel demselben für die feineren Korngrössen anreiht, jeweils für die Verdoppelung der Stromgeschwindigkeit, freilich nur ungefähr und durch Zusammenwirken zweier von einander unabhängiger Factoren, beobachtet.[1])

Natürlich könnte man auch an Stelle der vorgeschlagenen Steigerung mit demselben Resultat in Bezug auf die Genauigkeit die verdoppelten Zahlen 2, 3,6, 5, 8, 12,6, 20, die sich noch hübscher ausnehmen, gebrauchen. Es fragt sich nur, bei welcher Grundlage man

---

[1]) Vergl. Tijdschrift v. Landbouwkunde 1896, S. 183 und Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik 19, 193.

die meisten schon im allgemeinen Gebrauche befindlichen Nummern berühren würde.

Beitrag zur Titerstellung des Kaliumpermanganates mit oxalsauren Salzen.

Von

Dr. C. Rüst.

In der Arbeit von Dr. L. Vanino und Dr. E. Seitter[1]) über die Maassflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Litteratur finden sich Seite 168—170 die Angaben über Oxalsäure und deren Salze für die Einstellung der Kaliumpermanganatlösungen angeführt.

Gelegentlich einer Arbeit über die Löslichkeit der oxalsauren Salze wurden Bestimmungen mittelst Titration der Oxalsäure ausgeführt. Da es mir wünschenswerth erschien, die Titerstellung mit der gleichen Substanz auszuführen, welche bestimmt werden sollte, so versuchte ich alle die bekannten Salze der Oxalsäure, sowie die freie Säure selbst. Hierbei gelangte ich zu denselben Resultaten, die auch durch obige Verfasser angegeben werden, dass es schwierig ist, eine Substanz von unveränderlicher Zusammensetzung zu bekommen, die eine schnelle und genaue Titerstellung ermöglicht.

Ich habe nun im Manganoxalat eine Substanz gefunden, die äusserst bequem, leicht rein zu erhalten, von constanter Zusammensetzung und gar nicht hygroskopisch ist. Ich möchte daher im Anschluss an obige Arbeit darüber folgendes mittheilen.

In der Litteratur findet man für das Manganoxalat angegeben, dass es mit 2, $2^1/_2$, und 3 Molecülen Krystallwasser krystallisire. Nach Gorgeu[2]) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit 3 Molecülen Wasser in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heissen Lösungen farblose Octaëder mit 2 Molecülen Wasser erhält. Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Salz enthält stets 2 Molecüle.

Zur Darstellung des Salzes wurde von reinem Mangancarbonate ausgegangen, wie solches im Handel zu haben ist.[3]) Das in Wasser suspendirte Carbonat wurde zum Sieden erhitzt, und dann eine warme

---

[1]) Diese Zeitschrift **41**, 141—218.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 78, 253 (1859).

[3]) Es wurde von E. de Haën, Seelze bei Hannover, bezogen.

Lösung von reiner Oxalsäure zugegeben, bis zur deutlich sauren Reaction. Nachdem zunächst einigemal durch Decantation ausgewaschen war, wurde auf dem Filter an der Saugpumpe bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und durch kräftiges Saugen das Wasser möglichst entfernt. Das so erhaltene Oxalat wird dann einfach in dünner Lage zwischen Fliesspapier ausgebreitet und an der Luft getrocknet.

Die Analysen des so präparirten Oxalates ergaben stets eine Zusammensetzung, welche genau auf die Formel $Mn C_2 O_4 + 2 aq.$ stimmte.

Wird das Salz durch Anwendung von Wärme getrocknet, so verliert es an Wasser. Beim Trocknen bei 100—120° geht fast das gesammte Krystallwasser fort.

Wünscht man nun ganz sicher zu gehen, so ist die Substanz zu trocknen, und hat dies im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure zu geschehen.

Ich selbst habe mehrfach das Präparat hergestellt, sowie es auch zu wiederholten Malen von Praktikanten machen lassen. Das einfach, zwischen Fliesspapier an der Luft getrocknete Salz erwies sich allemal als von richtiger Zusammensetzung und durchaus nicht hygroskopisch.

Als einmal das Präparat keine stimmenden Zahlen gab, stellte es sich heraus, dass das angewandte Mangansalz calciumhaltig gewesen war. Es ist demnach darauf zu achten, dass das zu verwendende Mangansalz völlig rein sei.

Man kann sich übrigens das Carbonat auch leicht selbst rein darstellen, indem man das bei Oxydation mit Kaliumpermanganat abfallende Mangansuperoxyd in Salzsäure löst, oder die bei der Chlordarstellung [1]) aus Kaliumpermanganat und reiner Salzsäure resultirende Manganchlorürlösung in der Hitze mit Ammoncarbonat fällt und einige Zeit digerirt. Nach gründlichem Auswaschen wird dann, wie oben angegeben, in Oxalat umgewandelt.

Das von Stolba [2]) vorgeschlagene Bleioxalat hat folgende Nachtheile. Es ist in Wasser und auch in Schwefelsäure unlöslich. Beim Versetzen des in Wasser suspendirten Bleioxalates mit Schwefelsäure entsteht Bleisulfat, welches leicht geringe Mengen des Oxalates einschliessen kann. Man muss daher bis zum Sieden erwärmen und einige Zeit im Sieden erhalten. Bringt man dann die heisse Lösung zur

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 43.
2) The Analyst 1879, S. 70; diese Zeitschrift **18**, 600.

Titration unter die Bürette, so erwärmt sich leicht deren Inhalt und gibt zu ungenauer Bestimmung der verbrauchten Cubikcentimeter Veranlassung.

Anfangs verschwindet beim Titriren die Rothfärbung nur langsam, die Reaction verläuft träge, bis sich eine gewisse Menge Mangansulfat gebildet hat, das offenbar günstig einwirkt.

Dieselbe Erscheinung habe ich auch bei anderen oxalsauren Salzen beobachtet. Sie tritt vorwiegend dann ein, wenn sich mit der Schwefelsäure ein unlösliches Sulfat bildet, welches suspendirt bleibt.

Schliesslich ist auch bei der trüben Flüssigkeit der Endpunkt der Reaction weniger leicht und sicher zu erkennen als in einer klaren Lösung.

Alle diese Nachtheile fallen beim Manganoxalat fort. Das Moleculargewicht des Manganoxalates $MnC_2O_4 + 2$ aq. ist auch ziemlich hoch, so dass man zur Titerstellung bequem 0,4—0,8 *g* anwenden kann.

Bei einer Permanganatlösung, welche etwa 6 *g* Permanganat im Liter gelöst enthält, verbraucht man für 0,4 *g* Manganoxalat circa 24 *cc* der Titerflüssigkeit.

Zum Schlusse seien noch einige Analysenzahlen angeführt, welche das gute Uebereinstimmen der Sauerstofftiter von einer Permanganatlösung zeigen, welche einmal mit Eisen (Blumendraht zu 99,70 % Fe), einmal mit Manganoxalat bestimmt wurden.

1. 0,4842 *g* Fe verbrauchten 46,10 *cc* Permanganat. 1 *cc* = 0,0015020 *g* O.
2. 0,4000 « $MnC_2O_4 + 2$ aq. « 23,81 « « 1 « = 0,0015017 « «
3. 0,4000 « « « 23,80 « « 1 « = 0,0015023 « «
4. 0,4000 « « « 23,80 « « 1 « = 0,0015023 « «

Die angeführten Zahlen sind die Mittelwerthe aus je 2 oder 3 Bestimmungen. No. 2 war ein selbst hergestelltes Manganoxalat. No. 3 ein von einem Praktikanten präparirtes und No. 4 ein direct aus käuflichem Mangancarbonat dargestelltes Salz.

Genf, Universitätslaboratorium.

Zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie.

Von

Wilhelm Lange.

(Aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.)

Die gebräuchlichsten Methoden zur Herstellung von Maassflüssigkeiten in der Acidimetrie leiden an dem Uebelstande, dass sie entweder zu umständlich sind oder eine für manche Fälle erforderliche Genauigkeit ausschliessen. Vor einiger Zeit[1]) wurde vorgeschlagen, die Elektrolyse von Kupfersulfat zur Grundlage der Acidimetrie zu machen; bei der Elektrolyse dieses Salzes wird eine dem ausgeschiedenen Kupfer äquivalente Menge Schwefelsäure gebildet, mit welcher der Titer einer Lauge bestimmt werden kann. Diese Methode würde vielen älteren Verfahren gegenüber eine Verbesserung bedeuten, wenn sie nicht selbst an dem Umstande krankte, dass bei der Elektrolyse einer reinen Kupfersulfatlösung das Kupfer fast immer schwammförmig abgeschieden wird und so nicht zur genauen Wägung gebracht werden kann. Setzt man aber zu einer Kupfersulfatlösung Salpetersäure in geringen Mengen, so scheidet sich bei der Elektrolyse das Kupfer mit schön hellrother Farbe krystallinisch ab, und die Salpetersäure wird dabei glatt zu Ammoniak reducirt. Kennt man nun den Wirkungswerth der zugesetzten Salpetersäure zu der Lauge, die bestimmt werden soll, so wird dieser bei der Titration nach der Elektrolyse als Ammoniak in Abrechnung gebracht. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen ergab sich, dass man den Zusatz der Salpetersäure in den Grenzen von 10 bis 30 %, auf Kupfer berechnet, halten muss; wendet man weniger Salpetersäure an, so scheidet sich bei der Elektrolyse das Kupfer nicht mehr krystallinisch ab, steigert man dagegen den Zusatz über 30 % hinaus, so ist unter den gegebenen Bedingungen die Reduction der Salpetersäure nicht mehr vollständig.

Zur Prüfung meiner Versuche verwandte ich eine Normal-Kalilauge, deren Titer mit Hülfe einer genau bestimmten Salzsäure controlirt war. Nach dieser Normal-Kalilauge hatte ich den Gehalt einer etwa $^{n}/_{10}$ Salpetersäure bestimmt, die als Zusatz bei der Elektrolyse verwandt wurde. Ferner war erforderlich eine Kupfersulfatlösung von beliebigem

---

1) Hart und Croasdale, diese Zeitschrift **31**, 190; **33**, 455; Ch. A. Cohn, Journ. of the soc. of chem. industry **19**, 962.

Gehalte, die jedoch frei sein musste von Metallen, die sich bei der Elektrolyse ausscheiden können, namentlich von Eisen. Als Stromquelle diente eine Batterie von 3 Daniell-Elementen (0,6—0,8 Ampère). Zur Kathode eignet sich vorzüglich die Netzelektrode von Cl. Winkler, es lässt sich aber auch die gewöhnliche Elektrolysenschale verwenden. Sehr bequem ist es, die Elektrolyse über Nacht gehen zu lassen, auf jeden Fall muss die Abscheidung des Kupfers wegen der hydrolytischen Spaltung des Kupfersulfates zu Ende geführt werden. Schliesslich giesst man die Lösung in ein Becherglas, spült die Kathode 2—3 mal mit Wasser ab und trocknet sie am besten im Vacuum über Schwefelsäure, auf diese Weise ist eine Oxydation des Kupfers nicht zu befürchten. Als Indicator bei der Titration diente Lackmuslösung.

Tabelle.

No.	Abgeschiedenes Kupfer in g	Zugesetzte Salpetersäure $\frac{n}{1}$ cc	Zugesetzte Salpetersäure auf Cu procentisch berechnet %	Gefunden $\frac{n}{1}$ KOH cc	Berechnet $\frac{n}{1}$ KOH cc
1	0,3185	1,22	24,1	8,81	8,79
2	0,6366	1,22	12.0	18,81	18.81
3	0,6365	1,22	12,0	18,82	18,81
4	0,2078	2,44	15,3	4,11	4,09
5	0,6229	3,66	22,7	15,91	15,93
6	1,0346	2,42	14,7	30.12	30,11
7	0,5177	2,42	29,4	13,85	13,86

Die geringen Abweichungen der gefundenen Zahlen von den berechneten darf man wohl nicht der Methode zur Last legen, sondern wird sie in unvermeidlichen Fehlern beim Ablesen und in Fehlern der Messgefässe suchen müssen.

Zur Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle

Von

A. Rössing.

(Mittheilung aus dem Laboratorium Frühling und Schulz, Braunschweig.)

Zur Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle hat sich von den vielen vorgeschlagenen Methoden nur eine in der Praxis

erhalten, die Ueberführung desselben durch Kaliumchlorat und Salzsäure in Calciumsulfat und Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum; die Menge des hierbei erhaltenen Baryumsulfats, vermindert um diejenige des aus der Knochenkohle direct mit Salzsäure ohne Zusatz von Kaliumchlorat erhaltenen, dem bereits vorhandenen Calciumsulfat entsprechenden schwefelsauren Baryums, ist für das Schwefelcalcium in Rechnung zu setzen.[1])

Diese Methode, welche bei sehr geringem Gehalt der Kohle an Schwefelcalcium durchaus brauchbare Resultate liefert, leidet jedoch an dem Fehler, dass sie bei etwas hohen Beträgen zu falschen Ergebnissen führt und nothwendig führen muss. Nach der Umsetzungsformel

$$CaS + 4\,H_2O + 8\,Cl = CaSO_4 + 8\,HCl$$

benöthigt 1 Molecül Schwefelcalcium 4 Molecüle Chlor, beziehungsweise 4 Atome Sauerstoff, um 1 Molecül Calciumsulfat liefern zu können. Wenn nun nicht gleich im ersten Moment der Umsetzung die nöthige Menge von Chlor vorhanden ist, um völlige Oxydation herbeizuführen, so wird durch die langsam zuzusetzende wie auch durch die dabei entstehende Salzsäure das noch nicht in Calciumsulfat umgewandelte Calciumsulfid, je nach den Bedingungen ganz oder zum Theil, unter Abgabe von Schwefelwasserstoff, welcher unverändert entweicht, zerlegt.

Ein Zusatz von Chlor- oder Brom-Wasser an Stelle des Kaliumchlorats und der Salzsäure macht bei grossen Mengen von Schwefelcalcium die Sache nicht viel besser, da hierbei ja freier Chlor- oder Bromwasserstoff entsteht, welcher ebenfalls dann einen noch unveränderten Antheil von Calciumsulfid unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Man kann für diese Vorgänge einen sehr anschaulichen Beweis führen, wenn man pulverisirte Knochenkohle mit etwas Schwefelcalcium vermischt und zu diesem Gemenge einerseits nach Zusatz von etwas Wasser eine kleine Menge Kaliumchlorat und hierauf Salzsäure, andererseits direct Bromwasser hinzufügt und über das Gefäss etwas Bleipapier legt. In beiden Fällen lässt sich, auch schon durch den Geruch, das Entweichen reichlicher Mengen von Schwefelwasserstoff feststellen.

Will man also die Oxydation des Schwefelcalciums durch Chlor oder Brom beibehalten, was durchaus anzurathen ist, da beide Reagentien rein, das heisst frei von Schwefelsäure zu erhalten und, besonders letzteres, leicht zugänglich sind, so muss freie Säure bis zur völligen

---

[1]) Siehe Frühling und Schulz, Anleitung etc., 5. Aufl., S. 225.

Oxydation des Schwefelcalciums ausgeschlossen werden. Das geschieht leicht durch Zufügung des Broms in alkalischer Lösung, nach vorhergegangenem Zusatz von etwas reiner, schwefelsäurefreier Natron- oder Kalilauge.

Ich habe zur Durcharbeitung dieser Methode neue pulverisirte Knochenkohle in verschiedenstem Verhältniss mit gepulvertem Schwefelcalcium vermischt (Versuchsreihe I—VII) und in diesen Gemengen das Calciumsulfid nach der neuen wie nach der alten Methode (durch Zufügung von Kaliumchlorat und Salzsäure) bestimmt.

Zur Ausführung der Oxydation in alkalischer Lösung (a) wurde eine gewogene Menge des Knochenkohlegemisches (10 oder 25 *g*) in einer tiefen Porzellanschale mit etwa 10 *cc* Wasser und eben so viel reiner, etwa 25 procentiger Kalilauge angerührt, hierauf zunächst mit starkem Bromwasser und dann mit so viel reinem Brom versetzt, dass die Mischung nach sorgfältigem Durchrühren deutlich danach roch. Hierauf wurde zum Sieden erhitzt und langsam Salzsäure in starkem Ueberschuss zugefügt; nach weiterem kurzen Kochen und Wiedererkalten wurde die Mischung in einen 250 *cc*-Kolben gespült, der Inhalt nach Auffüllen zur Marke durchgeschüttelt und filtrirt. In 200 *cc* des Filtrats (= 8, beziehungsweise 20 *g* Kohle) wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Von dem gewogenen Baryumsulfat wurde die für die gleiche Menge des Knochenkohle-Gemisches ermittelte, dem vorhandenen Calciumsulfat entsprechende Menge Baryumsulfat abgezogen.

Die Bestimmung mit reinem Bromwasser (b) ohne vorherigen Zusatz von Kalilauge wurde dem Vorigen entsprechend ausgeführt, die Bestimmung mit Kaliumchlorat und Salzsäure (c) im runden Kochkolben unter Zufügung von 1 *g* chlorsaurem Kali in bekannter Weise.

Diese Versuche haben folgendes Resultat ergeben:

Versuchsreihe I.

a) Angewandt 10 *g* Knochenkohle.

Gefunden	0,5541 *g*	$BaSO_4$	=	2,14 %	CaS.
	0,5550 «	«	=	2,19 «	«
	0,5532 «	«	=	2,13 «	«
b) 10 *g*					
	0,5174 «	«	=	2,00 «	«
	0,5020 «	«	=	1,94 «	«
	0,4803 «	«	=	1,85 «	«

c)	10 *g*				
		0,4582 *g*	$BaSO_4$	= 1,77 %	CaS
		0,4006 «	«	= 1,54 «	«
		0,4114 «	«	= 1,59 «	«

Versuchsreihe II.

a)	10 *g*	= 0,1745 «	«	= 0,67 «	«
	25 «	= 0,4370 «	«	= 0,68 «	«
		0,4300 «	«	= 0,66 «	«
b)	10 *g*	= 0,1440 «	«	= 0,56 «	«
	25 «	= 0,2225 «	«	= 0,34 «	«
c)	10 *g*	= 0,1530 «	«	= 0,59 «	«
	25 «	= 0,1250 «	«	= 0,25 «	«

Versuchsreihe III.

a)	25 *g*	= 0,2965 «	«	= 0,46 «	«
		0,2945 «	«	= 0,45 «	«
b)	25 «	= 0,1888 «	«	= 0,29 «	«
		0,2772 «	«	= 0,43 «	«
c)	25 «	= 0,2280 «	«	= 0,35 «	«
		0,2469 «	«	= 0,38 «	«

Versuchsreihe IV.

a)	25 *g*	= 0,206 «	«	= 0,32 «	«
		0,210 «	«	= 0,32 «	«
b)	25 *g*	= 0,1295 «	«	= 0,20 «	«
		0,1745 «	«	= 0,27 «	«
c)	25 *g*	= 0,1543 «	«	= 0,24 «	«
		0,1470 «	«	= 0,23 «	«

Versuchsreihe V.

a)	25 *g*	= 0,1648 «	«	= 0,25 «	«
		0,1639 «	«	= 0,25 «	«
		0,1642 «	«	= 0,25 «	«
b)	25 *g*	= 0,1193 «	«	= 0,18 «	«
		0,0573 «	«	= 0,09 «	«
c)	25 *g*	= 0,1283 «	«	= 0,20 «	«
		0,1320 «	«	= 0,20 «	«
		0,1428 «	«	= 0,22 «	«

Versuchsreihe VI.

a)	25 *g*	= 0,1310 *g*	$BaSO_4$	= 0,20 %	CaS
		0,1315 «	«	= 0,20 «	«
b)	25 *g*	= 0,1105 «	«	= 0,17 «	«
		0,1225 «	«	= 0,19 «	«
c)	25 *g*	= 0,0800 «	«	= 0,12 «	«
		0,0625 «	«	= 0,10 «	«

Versuchsreihe VII.

a)	25 *g*	= 0,0840 «	«	= 0,13 «	«
		0,0812 «	«	= 0,13 «	«
b)	25 *g*	= 0,0786 «	«	= 0,12 «	«
		0,0800 «	«	= 0,12 «	«
c)	25 «	= 0,0801 «	«	= 0,12 «	«
		0,0794 «	«	= 0,12 «	«

Hieraus ist ersichtlich, dass, falls eine Knochenkohle nicht sehr wenig Schwefelcalcium enthält, das heisst beim Uebergiessen mit Salzsäure starken Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt, die Oxydation in alkalischer Lösung allein angewandt werden darf, und dass nur im andern Fall die Kaliumchlorat-Methode zuverlässige Resultate zu liefern vermag.

Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen.

Von

A. Gawalowski.

In Band **27** dieser Zeitschrift, Seite 152—159, habe ich eine von mir ausgearbeitete[1]) Methode zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure publicirt, welche aber kritisch angefochten wurde, worauf ich in Band **29**, Seite 19 erwiderte. Ob hierauf eine Replik erfolgte, ist mir nicht bekannt. Ich hatte im Verlaufe der Jahre Gelegenheit, meine Methode mehrmals selbst kritisch nachzuprüfen, und kam zu der Einsicht, dass die Titration der gebundenen Schwefelsäure nach meiner Methode bei Ausserachtlassung gewisser Vorsichtsmaassregeln zu unrichtigen Resultaten führen kann.

---

[1]) Wie ich bereits an oben citirter Stelle hervorhob, in Anlehnung an C. Mohr und A. Clemm.

Vor allem dürfen die Sulfate keine Ammonsalze enthalten, da diese die vollständige Ausfällung des Baryumcarbonates beeinträchtigen.

Ferner müssen die seiner Zeit von mir angewandten Normallösungen auf $^1/_{10}$ normal — und nicht, wie ich damals angab, auf $^1/_2$ oder $^1/_1$ normal — gestellt sein. Auch die zu titrirende Sulfatlösung ist so stark zu verdünnen, dass sie höchstens 0,2 *g* Substanz gelöst enthält.

Ferner ist in siedend heisse Substanzlösung hineinzutitriren. Die Rücklöslichkeit des Baryumcarbonates ist selbst bei sehr starker Verdünnung belanglos, da kaum 2—3 *mg* Baryumcarbonat rücklöslich sein können, wenn 50—100 *cc* Wasservolumen vorhanden sind.

Ob in Folge von Sodaüberschuss ein dem $CaCO_3 + Na_2CO_3$ analoges Baryumdoppelsalz[1]) entstehen und störend wirken könnte, habe ich nicht constatiren können. Endlich habe ich die Beobachtung gemacht, dass Diresorcinphtaleïn als Indicator vortheilhafter ist wie das früher empfohlene Phenolphtaleïn.

Pipetten-Bürette.

Von

A. Gawalowski.

Im Jahrgang 9 dieser Zeitschrift, Seite 369, ist über die Construction meiner Heberbürette berichtet worden. Diese fand in Fachkreisen und in der Fachpresse, so auch in Beilstein-Hübner's Zeitschrift für Chemie 1870 und an anderer Stelle freundliche Aufnahme. Wiewohl diese meine Bürettenconstruction im Verlaufe der Jahre auch in Laboratorien Eingang fand, dürfte sie doch weniger in die allgemeine Oeffentlichkeit gelangt sein, theils, weil gerade in damaliger Zeit eine Construction die andere jagte und verdrängte, theils weil auch collegiales Uebelwollen die Verbreitung und Einführung hemmte. Ich beschränke mich nur mit Hinweis auf jene Fachblätter, in erster Linie auf die von R. Fresenius begründete und damals unter seiner Redaction stehende Zeitschrift für analytische Chemie, welche mir Wohlwollen entgegengebracht und auch solches bis heute bewahrt haben, und enthalte mich daher einer Recapitulation der Constructionsbeschreibung, nur kurz bemerkend, dass ich diese Bürette hauptsächlich für jene Titerflüssigkeiten construirte,

[1]) Dessen Existenz noch nicht erwiesen ist. A. G.

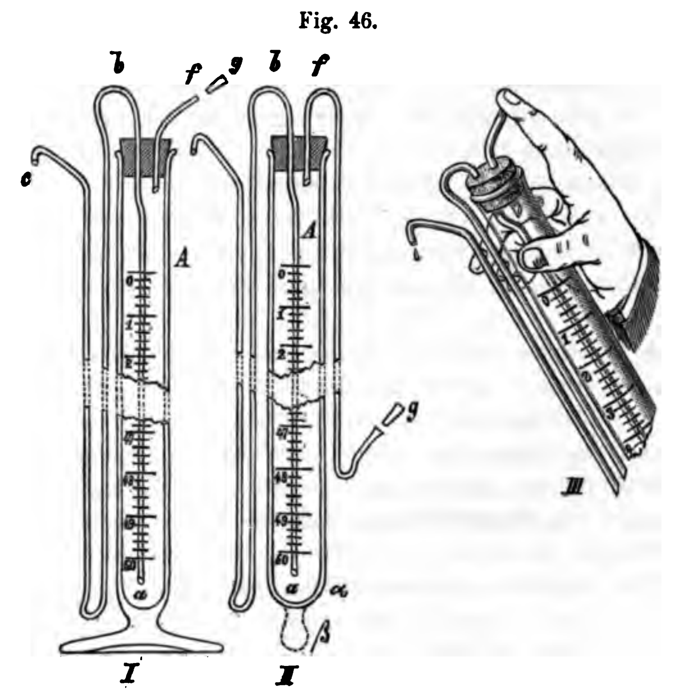
welche durch Berührung mit Kork oder Gummi qualitativ leiden, oder bei deren Gebrauch die Glashähne (die Präcisionshähne von Geissler, Friedrichs und Anderen waren damals entweder noch gar nicht erfunden oder mindestens in weiteren chemischen Fachkreisen wenig bekannt, jedenfalls aber sehr kostspielig) nicht zulässig sind. Später gab ich der Heberbürette eine modificirte Form, indem ich das Ausflussrohr b bei m wieder nach aufwärts führte und oben in einen seitlich abwärts führenden Auslaufschenkel ausmünden liess. Auch diese Construction fand Beifall und wurde in mehreren Fachblättern lobend publicirt.

Nunmehr gebe ich der Bürette die in nebenstehender Figur 46 versinnlichte Construction, wodurch dieselbe für Normal-Alkali, Normal-Ammon, Zehntel-Jod-, Silber-, Chamäleon-, Chromsäurelösungen et cetera gleich anstandslos verwendbar wird und überdies gleichsam die Eigenschaften einer Bürette mit denen einer Pipette (so weit es sich um Tropfenregulirung, Ablauf und Handhabung überhaupt handelt) theilt, weshalb ich hierfür obige Bezeichnung wählte. Das Bürettengefäss A, welches unten bauchig geschlossen (II α) oder mit einem Beschwerungsknopfansatz (II β) versehen ist oder einen Glasfuss (I) angeschmolzen erhält, ist mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes geschlossen, welcher das Heberrohr a b c und das Luftrohr f trägt. Letzteres wird, wenn die Bürette ausser Gebrauch ist, mit einem kleinen Kork g geschlossen. Während des Gebrauchs regulirt man, ganz wie bei einer Pipette, den Ablauf mittelst des Fingers (III), wodurch man nicht nur auf 1 Tropfen Ablauf alles bequem reguliren, sondern selbst einen hängenden Tropfenüberschuss wieder in c b a zurücktreten lassen kann. Passirt einmal der Fall, dass dies Heberrohr b zerbrochen wird, so ist dessen Ersatz sehr leicht möglich, ohne dass die Theilung geändert oder eine Correctur der Scalenanzeige angelegt werden müsste.

Man hat nur nachstehende Cautelen zu beachten. Vor allem wähle man aus dem Rohrvorrath ein Glasrohr von annähernd gleichem Innen- und Aussendurchmesser. Die Glasmasse soll ein specifisches Gewicht haben, welches mit jenem des zerbrochenen Heberrohres annähernd auf 2 Decimalstellen übereinstimmt. Das absolute Gewicht gleicher Rohrabschnitte (Stückchen von 5—8 *cm* Länge) soll bis zu $^1/_2$ Decigramm übereinstimmen. Stellt man sich aus solch' einem Rohr einen Ersatz von a b c her, so wird die alte Bürettentheilung genügend genaue An-

zeigen geben, wovon man sich übrigens durch Controlmessungen der Abläufe überzeugt.

Fig. 46.



Die Bürette I bedarf weiter keiner Stützvorrichtung. Construction II kann ausser Gebrauch in gabelförmigen Vorrichtungen bei b und f aufgehängt werden. Der etwa angeschmolzene Glasknopf II β dient in diesem Fall dazu, der hängenden Bürette einen ruhigeren Halt zu geben.

Betreffs Bezug wende man sich an M. Kaehler und Martini, Berlin und an A. Kreidl, Prag.

Platinirte Aluminiumgeräthe.

Von

A. Gawalowski.

Die fortwährende Preissteigerung des Platins hat den von Rob. Röher in Jena eingeführten Aluminiumgeräthen immer mehr Eingang in die chemischen Laboratorien verschafft. Dies gilt besonders von grossen Abdampfschalen für Wasseranalysen.

Eine Aluminiumschale für etwa 150 *cc* Inhalt kommt auf 2 Mark und wiegt circa 20 *g*. Eine gleich grosse Platinschale hat ein Gewicht von 50 *g* und kommt inclusive Façonzuschlag auf etwa 200 Mark zu stehen.

Ich habe aber bemerkt, dass insbesondere kohlensäurereiche, eisen- und chloridhaltige Wasser die Innenwandung der Aluminiumschale öfters mit einer hartnäckig anhaftenden, schwärzlich-braunen Abdampfkruste belegen, welche nur unter Anwendung von Seesand, auf Kosten der Metallsubstanz, entfernt werden kann. Auch bemerkte ich Ausscheidungen von Thonerdeflocken, auch wenn ein notorisch thonerdearmes Wasser abgedampft wird. Da nun die von der obigen Firma erhältlichen halbtiefen Aluminiumschalen mit einem Fassungsraum von $^1/_2$ Liter und mehr, besonders für grössere Quantitäten abzudampfenden Wassers — wie bei Flusswasser- und Mineralwasseranalysen nothwendig — sehr geeignet wären, wenn etwa vorhin erwähnter Uebelstand nicht eintreten würde, habe ich Versuche angestellt, wenigstens die Innenwandung solcher Aluminiumschalen mit Edelmetall, jedoch nur auf nassem Wege, also mit Ausschluss von Galvanisirung oder Amalgamirung zu überziehen.

Silberüberzug habe ich vorläufig noch nicht in Betracht gezogen, sondern bin sofort zu Versuchen mit Vergoldung und Platinirung übergegangen.

Die vorher blank geputzte Aluminiummetallfläche wird nach den von mir angestellten Versuchen sehr bequem durch Anreiben mit schwach alkalisch gemachtem Platinchlorid [1]) dauerhaft platinirt. Durch wiederholtes Anreiben wird die Platinschicht verstärkt.

---

[1]) Man setzt zu einer 5—10 procentigen, wässerigen Platinchloridlösung vorsichtig so lange Kalilauge zu, bis schwach alkalische Reaction, auf Filtrirpapier oder Porzellanplatte mittelst Phenolphtaleïns, eintritt. Diese Lösung muss immer frisch bereitet werden.

Unter gleichen Umständen erhielt ich mit Goldchlorid nur einen gelben Metallanflug, daher kann ich vorläufig nur die Platinirung der Aluminiumgeräthe mittelst schwach alkalischer Platinchloridlösung empfehlen. Diese bewährt sich aber auch ganz trefflich; bei vorgenommenen Abdampfversuchen (Flusswasser, Quellwasser, Eisensäuerling) bleibt die Schalenwandung blank, der Abdampfrückstand lässt sich ohne Metallangriff leicht entfernen. Die platinirten Aluminiumgeräthe putze ich nicht mit Seesand, sondern mit einer etwa 5 bis 10 procentigen wässerigen Oxalsäurelösung und spüle rasch ab.

Geräthe von eisenhaltigem Aluminium zeigen corrodirte (schwärzliche) Fehlstellen und sind beim Ankaufe einfach zurückzuweisen, da jetzt genügend eisenfreies Aluminiummetall erhältlich ist.

Diese Platinirung kann selbstredend in gleicher Weise auch auf die Aussenwandung des Gefässes ausgedehnt werden, und es empfiehlt sich, dieselbe auch für Wagschalen, Wagbalken und Gewichte von Aluminiummetall. Da Aluminiumtiegel nicht empfehlenswerth sind und, auch nach meiner Methode platinirt, hoher Hitze nicht Stand halten, versuchte ich Nickeltiegel in gleicher Weise zu platiniren, bisher aber mit negativem Erfolg.

Raitz (Brünn), im Juni 1902.

Ueber die Einwirkung von Natriumdioxyd auf Paraform.

Von

L. Vanino.

Natriumdioxyd besitzt bekanntlich in fester Form eine lebhafte Oxydationskraft. Auf viele anorganische wie organische Stoffe, wie Kohle, Cellulose in Form von Sägespänen, Eisessig, Milchsäure und Aether wirkt genanntes Reagens unter Feuererscheinung ein, Phosphor explodirt beim Erwärmen, ein Gemisch von entwässertem Blutlaugensalz verpufft bereits beim Eintauchen eines erhitzten Glasstabes; wasserfreies Anilin oder Benzin lassen sich unbedenklich mit dem Superoxyd erhitzen, entflammen aber sofort, wenn etwas Wasser hinzutritt. Eine ausserordentlich prompte und lebhafte Oxydationswirkung übt nun Natriumdioxyd auch auf Paraform aus. Während die meisten Reagentien erst beim Erhitzen oder bei Wasserzutritt in Reaction treten, entflammt Paraform

mit Natriumdioxyd einfach beim Ueberstreuen mit demselben. Um diese Reaction, welche sich als Vorlesungsversuch in ganz vorzüglicher Weise eignet, zur Anschauung zu bringen, streut man zweckmässig mittelst eines Siebes feinst gepulvertes Peroxyd auf den Aldehyd. Sofort tritt Entflammung ein, und das Paraform brennt theilweise ruhig ab mit einer Flamme, die einer Weingeistflamme gleicht. Wahrscheinlich wird nur ein Theil des Paraforms zu Kohlensäure oxydirt, während der andere Theil durch die entstehende Base in Methylalkohol und ameisensaures Natron zerlegt wird

$$2\,HCOH + NaOH = CH_3OH + HCOONa.$$

Gibt man festes Natriumsuperoxyd in eine Formaldehydlösung des Handels, so erfolgt, wenn auch nicht immer so doch meist, eine starke Detonation.

Diese Reaction gab mir Veranlassung, die Versuche auch auf andere Aldehyde auszudehnen, aber es zeigte sich, dass kein Aldehyd so prompt mit Natriumsuperoxyd reagirt wie gerade der Formaldehyd in seiner gewöhnlichen und in seiner polymeren Form.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

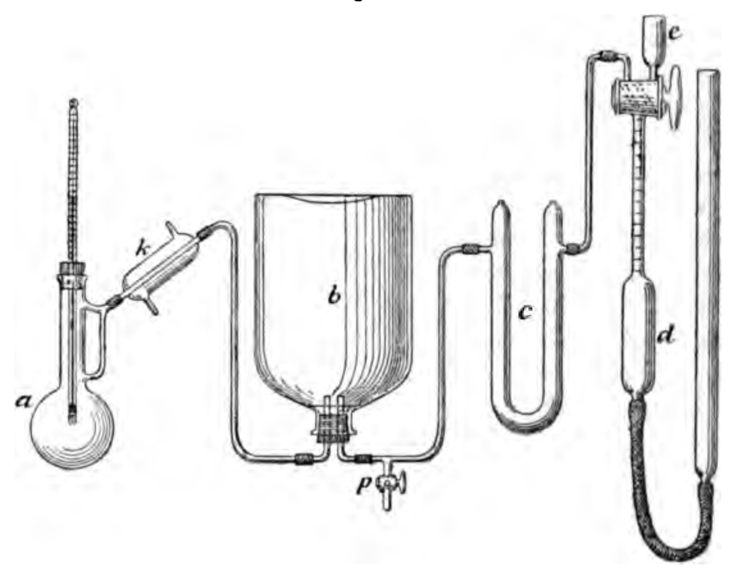
W. Schranz.

Einen einfachen Thermostaten und Druckregulator beschreiben J. Traube und L. Pincussohn[1]). Der Apparat ist in Figur 47 abgebildet und besteht aus einem Siedegefäss nach Lothar Meyer oder einem anderen geeigneten Siedegefäss a mit in Zehntelgrade getheiltem Thermometer. Durch den Kühler k und ein Rohr steht der Kolben mit einer 12 *l* fassenden umgestülpten Flasche b in Verbindung, die ihrerseits wieder durch ein Hahnrohr mit einem grösseren Chlorcalciumrohr c verbunden ist. Durch den Hahn p kann die Verbindung

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde, Beibl. Heft 7; durch Chem. Centralblatt 68, I, 1082.

Apparates mit einer Wasserluftpumpe hergestellt werden. c ist mit
ːr Quecksilberluftpumpe d verbunden. Diese Quecksilberluftpumpe,
:he eine in Cubikcentimeter getheilte Graduirung besitzt, kann auch als
ıometer und Barometer benutzt werden und dient hier dazu kleine
ckschwankungen, welche hauptsächlich durch Undichtigkeit des
ıarates hervorgerufen werden, zu eliminiren. Die Verfasser hatten
Beispiel ihren Apparat durch den Hahn p um mehr als 0,5 Atmo-
ären evacuirt. Das Thermometer stieg aber dann im Maximum um
^{0} pro Stunde. Es wurde nun ausprobirt, dass die Entfernung von
Luft einer Temperaturverschiebung von 0,01^0 entsprach, und dass
Fortschaffung weniger Cubikcentimeter Luft etwa alle 5 bis 10 Mi-
ːn eine Constanthaltung der Temperatur auf 0,01 bis 0,02^0 auch
ːrhalb 0,5 Atmosphären möglich ist.

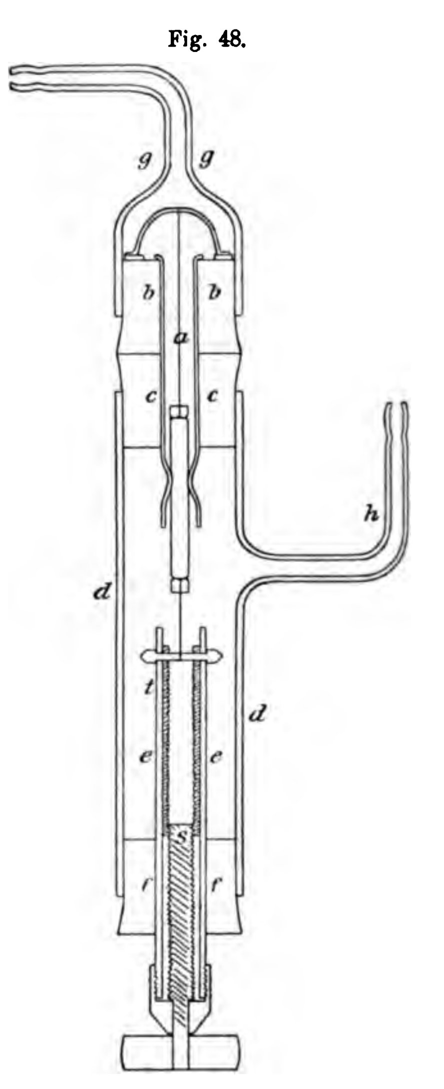
Fig. 47.



Der Apparat kann zur Bestimmung des specifischen Gewichts bei
chiedenen Temperaturen, für Thermometervergleichung und viele
ːre Zwecke Verwendung finden. Als Druckregulator kann der Apparat
vendet werden, wenn man ihn combinirt mit einem Beckmann-
ːn Siedegefäss zur Bestimmung von Moleculargewichten, vor allem
: zur Bestimmung der Abhängigkeit des Siedepunkts vom Druck.

Einen Luftdruckregulator für Destillation unter vermindertem Druck zum Laboratoriumsgebrauch beschreibt A. Moye.[1]) In Figur 48 ist die Vorrichtung abgebildet. Durch die beiden Gummistopfen b und c ist ein Glasröhrchen a hindurchgeführt, welches unten eine verengte Stelle hat. In dieser befindet sich ein elastischer Gummicylinder, welcher mittelst je einer Schnur oben an dem auf dem Stopfen b aufsitzenden Bügel, unten an dem Stift t befestigt ist; letzterer kann durch die Drehung der Schraube S in dem Messingrohr e auf und nieder bewegt werden. Hierdurch wird der Gummicylinder mehr oder weniger lang gezogen und demnach auch in seinem Querschnitt verändert. Er bietet dann der Luft zwischen g und h einen mehr oder weniger guten Durchgang. g steht mit dem Destillationskolben in Verbindung. Das Glasrohr d ist einerseits durch den Stopfen c, andererseits durch den Stopfen f verschlossen. Durch zweckmässige Einführung von Watte in den Apparat kann die eintretende Luft von Staub gereinigt werden.

Fig. 48.



Ueber die Ablesung des Flüssigkeitsstandes an Marken cylindrischer Gefässtheile macht J. Bergmann[2]) Mittheilungen. Der Verfasser bespricht die ver-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 3.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 853.

schiedenen Hülfsmittel, welche bisher vorgeschlagen worden sind, um auch an etwas weiteren Röhren, bei welchen die Strahlenbrechung an dem Meniscus die scharfe Ablesung der Marke erschwert, genaue Einstellungen zu erhalten.

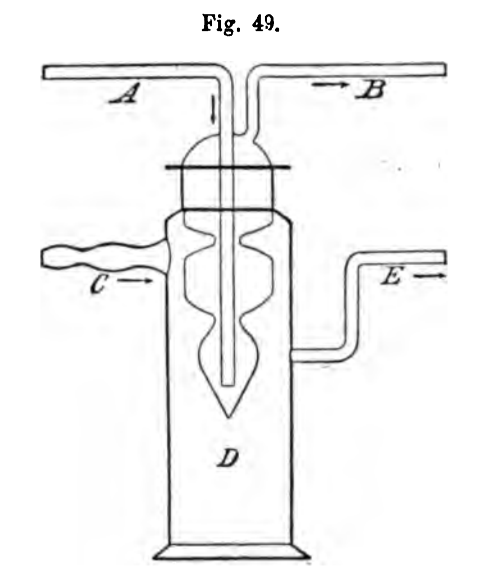
Im Anschluss an diese älteren Vorrichtungen, hinsichtlich deren ich auf das Original verweise, empfiehlt der Verfasser eine einfache Meniscusblende.

Dieselbe besteht aus einer geschwärzten Holzklammer von der Einrichtung der bekannten Reagensglashalter, welche man um den Apparat, an dem die Ablesung erfolgen soll, etwas unter den Meniscus klemmt. An dem von dem Ablesenden abgewandten Schenkel befindet sich eine viereckige geschwärzte kleine Glastafel, welche den Meniscus beschattet, und so die störenden Lichtreflexe ausschliesst.

Ein Polarisationsrohr mit kugeliger Erweiterung in der Mitte haben Franz Schmidt und Haensch[1]) angegeben.

Etwa in dem Rohr vorhandene Luftblasen sammeln sich bei horizontaler Lage des Rohres in der Kugel, steigen darin über die Höhe des Gesichtsfeldes und stören so die Ablesung nicht.

Fig. 49.



Zur Condensation leicht flüchtiger Flüssigkeiten, wozu man gewöhnlich in Wasser liegende tubulirte Vorlagen benutzt, empfiehlt J. Klimont[2]) den in Figur 49 abgebildeten Apparat, der entweder allein oder in Colonnen Verwendung findet.

A ist der Zufluss, B der Abfluss für Wasser, durch C

[1]) Pharm. Centralhalle 39, 740.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 329.

werden die Dämpfe eingeleitet, die entweder ganz in D condensirt werden oder theilweise durch E entweichen. Der Apparat ist durch W. J. Rohrbeck Nachfolger in Wien zu erhalten.

Unter dem Namen Philippsbecher empfehlen Max Kähler und Martini[1]) Fällgefässe, deren Form zwischen derjenigen der Bechergläser und Erlenmeyerkolben in der Mitte steht. Nach den Angaben der Autoren sind diese Gefässe die älteste Form der Fällungsgefässe. Sie sind nur dadurch von den cylindrischen Bechergläsern verdrängt worden, weil diese sich zu Sätzen in einander stellen lassen und somit beim Verpacken viel weniger Raum beanspruchen.

Zum Filtriren, Trocknen und Wägen hygroskopischer Körper benutzt R. Reik[2]) einen Hahntrichter, auf welchen oben eine gleichfalls mit Hahn versehene Kappe aufgeschliffen ist. Man ist dadurch leicht im Stande nach dem Filtriren einen trockenen Gasstrom über die Substanz zu leiten und dann bei geschlossen Hähnen zu wägen.

Einen Filtrirapparat mit automatischem Aufguss beschreibt V. Rodt[3]). Die Vorrichtung unterscheidet sich von den bekannten Apparaten nur dadurch, dass die umgestülpte, über dem Filter befindliche Flasche statt des Korkstopfens einen eingeschliffenen, hohlen, mit den zwei Röhrchen versehenen Glasstopfen besitzt.

Die Rodt'sche Anordnung verwirft Rudolf Fieber[4]) wegen Anwendung des Glasschliffes und wegen Unhandlichkeit der ganzen Vorrichtung Fieber beschreibt einen Apparat, bei welchem das kürzere Röhrchen der umgestülpten Flasche ausserhalb derselben in ein langes aufwärts gebogenes Rohr übergeht und durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

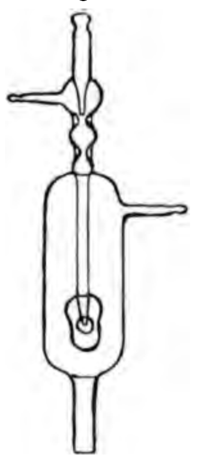
Fig. 50.

Eine neue Wasserstrahlluftpumpe für chemische und physikalische Laboratorien empfiehlt J. Wetzel[5]). In Folge kugelförmiger Erweiterungen, siehe Figur 50, die wieder in Verengungen übergehen, nimmt das fallende Wasser zweimal, bei drei Verengungen dreimal, Luft mit, wodurch die Wirksamkeit naturgemäss erhöht und Wasser und Zeit erspart wird. Durch die Anordnung, welche Figur 51 zeigt, wird

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 196.
2) Chemiker-Zeitung 25, 11.
3) Chemiker-Zeitung 25, 25.
4) Chemiker-Zeitung 25, 134.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 279.

die Luftpumpe in ein Gebläse umgewandelt. Die Vorrichtung ist von der Firma Kaehler und Martini zu beziehen.

Fig. 51.



Auch G. Eger[1]) hat eine Wasserstrahlsaug- und -Gebläsepumpe angegeben. Ich kann hier nur auf dieselbe verweisen.

Eine Sonnenschein'sche Gebläselampe, die leicht auseinander genommen werden kann und daher bequem zu reinigen ist, beschreiben M. Kaehler und Martini[2]). Ich kann dieselbe nur erwähnen.

Rührapparate. Ferd. Kryz[3]) bringt unter dem Namen Kälterührstab, respective Temperirrührer, Rührvorrichtungen in Vorschlag, bei welchen die Rührflügel an unten geschlossene, oben offene Glasröhren angeschmolzen sind.

Diese Röhren werden entweder mit Eis gefüllt oder von temperirtem Wasser durchflossen. In letzterem Falle reicht ein Einflussrohr bis fast auf den Boden dieses Rührrohres und befindet sich oben ein seitliches Ablaufrohr, aus dem das Wasser in ein weiteres Gefäss abläuft, in welches das die zu rührende Substanz enthaltende Becherglas eingestellt wird.

Ein Rührwerk mit elektrischem Antrieb, sowie eine Verbindung einer Anzahl Büretten mit darunter stehenden, eine Rührvorrichtung enthaltenden Bechergläsern, welche A. Thilmany[4]) beschreibt, kann ich nur erwähnen.

Pipetten. Ein einfach herzustellender Apparat zum Abmessen und Abfüllen bestimmter Mengen von Nährgelatine in Reagensgläser, den Th. Günther[5]) beschreibt, besteht aus einem mit Quecksilber, zum Beispiel für 10 *cc*, ausgemessenen Rohr, das unten ausgezogen und mit Gummischlauch, Ablaufrohr und Quetschhahn versehen ist. Oben ist das Rohr glatt abgeschnitten und dann durch einen Stopfen ein dünnes, unten etwas schräg gebogenes Glasrohr eingesetzt. Dieses steht durch einen Gummischlauch mit einem Trichter

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **15**, 232.
2) Laboratorium et Museum et Clinicum **2**, 26.
3) Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 75.
4) Chemiker-Zeitung **25**, 115.
5) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel etc. **2**, 917.

in Verbindung; ein Quetschhahn kann auch hier den Schlauch zusammenpressen.

Die Pipette ist mit einem Stopfen in einen äusseren weiten Cylinder eingesetzt, durch den man Dampf einleiten kann, um ein Erstarren der heiss einzufüllenden Gelatine zu verhindern.

Zum Abmessen des Bleiessigs bei der Rübenuntersuchung empfiehlt F. Krüger[1]) eine Pipette, die oben und unten einen Dreiweghahn besitzt. Der untere Hahn mit verticaler Auslaufspitze hat ein seitliches Rohr, das aufwärts gebogen ist und kurz über dem Boden einer höher stehenden Wanne mündet. Der obere Hahn trägt ebenfalls ein Glasrohr, das vertical aufwärts gerichtet und so weit durch die Wanne geführt ist, dass aus dieser keine Flüssigkeit in die Pipette fliessen kann, ferner ist derselbe Hahn noch mit einer seitlichen Bohrung versehen. Die Hahnküken beider Hähne sind durch ein gemeinsames Stäbchen verbunden, so dass nur zwei Stellungen der Hähne möglich sind, und entweder ein Füllen oder Entleeren der Vorrichtung eintritt. Die Füllung geschieht durch das an den unteren Hahn angeschlossene seitliche Rohr vom Reservoir aus, beim Entleeren tritt Luft durch die seitliche Bohrung des oberen Hahnes.

Die Wanne wird mit einer Mischung von 9 Theilen Wasser und 1 Theil Bleiessig gefüllt. Zur Untersuchung von Rübenbrei nimmt man von diesem den dritten Theil der die Pipette füllenden Gewichtsmenge der Bleilösung.

Eine neue Pipette für Säuren, Ammoniak etc. beschreibt D. Sidersky[2]). Die Vorrichtung unterscheidet sich von den gewöhnlichen Pipetten durch einen seitlich angebrachten Ansatz zur Verbindung mit dem Schlauch einer Druckbirne. Man drückt zum Saugen die Gummibirne zusammen, schliesst den Schlauch mittelst eines Quetschhahnes und setzt den Apparat in die Flüssigkeit. Das offene obere Ende der Pipette wird nun durch den Zeigefinger geschlossen, der Quetschhahn geöffnet, und die Flüssigkeit bis zur oberen Marke eingesaugt.

Im Anschluss hieran sei nachstehend eine schon vor etwas längerer Zeit von Boot[3]) angegebene Pipette beschrieben.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 70.

2) Bull. Assoc. Chim. Suc. et de Dist. **18** [8] 557; durch Journ of the soc. of chem. Industry **20**, 389.

3) Chemiker-Zeitung **19**, 1683.

Die Vorrichtung, welche in Figur 52 abgebildet ist, soll zum häufigen Abmessen desselben Flüssigkeitsquantums unter Ausschluss von Staub dienen; so empfiehlt sie der Verfasser speciell zum Messen von Permanganat zur Bestimmung von Nitrose. Das Rohr A ist mit dem Reservoir verbunden, und durch entsprechende Drehung des vierfach durchbohrten Hahnes füllt sich die Pipette M, während Pipette N ausläuft bis zur Marke G. K ist das Ueberlaufgefäss; durch eine Vierteldrehung entleert sich der etwaige Inhalt desselben durch C D in N (Figur 53). Durch eine weitere Drehung um 90° wird M entleert und N wird gefüllt (Figur 54)[1]; wird dann nochmals um 90° gedreht (Figur 55), so kann die durch J nach K übergetretene Flüssigkeit nach M gelangen. Eine nochmalige Drehung bringt den Hahn in die ursprüngliche Stellung. Den Apparat fertigt die Firma Christ. Kob und Co. in Stützerbach an.

Fig. 52.

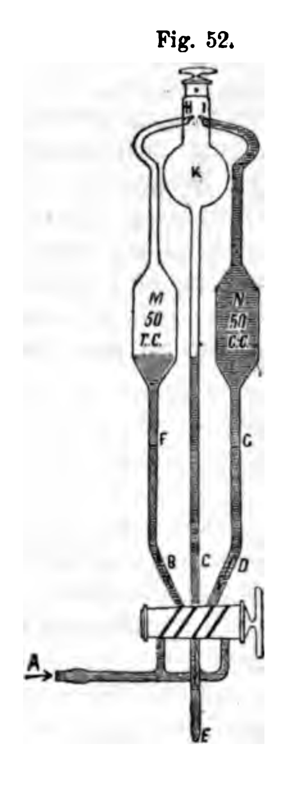
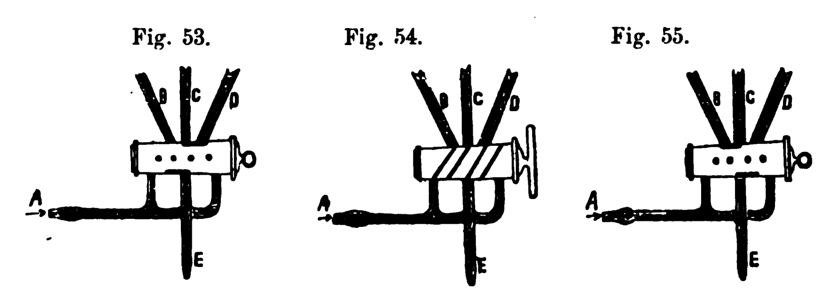


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55.



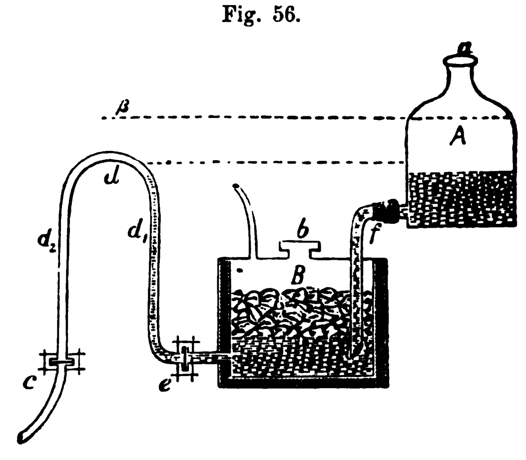
Ueber ein mehrfach verwendbares Laboratoriumsstativ für Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen etc. berichtet H. Kunz-

[1]) Die Figur entspricht dem Original, doch scheint mir in sofern ein Fehler vorzuliegen, als meiner Meinung nach die Canäle in dem Hahnküken von links oben nach rechts unten gehen müssten, so dass links ein unbenutzter Canal wäre und der zweite B mit E verbände. W. S.

Krause[1]). Ich kann auf den für kleinere Apotheken bestimmten Apparat hier nur verweisen. Das gleiche gilt von einem Stativ für Schmelzpunktsbestimmungen von A. Bischoff[2]).

Einen continuirlich wirkenden Apparat zur Entwickelung grosser Mengen von Schwefelwasserstoff hat H. Koch[3]) angegeben. Die Vorrichtung, welche mit einer Füllung von Schwefeleisen, auch bei starker Inanspruchnahme, mehrere Monate auszukommen gestattet, ist in Figur 56 abgebildet. Der wesentliche Vorzug derselben besteht darin, dass sich die verbrauchte Säure leicht und bequem ableiten lässt, indem man nur neue Säure aufgiesst.

Fig. 56.



Ich gebe die Beschreibung mit den eigenen Worten des Verfassers.

Das Säuredruckgefäss A ist eine starkwandige Glasflasche von circa 15 *l* Inhalt mit Tubus am Boden, der mittelst übergezogenen starken Gummischlauches mit dem Bleirohr f verbunden wird. Der Entwickler B ist ein Kasten aus Blei von etwa 32 *cm* Seite, welcher in einem Holzkasten lagert. Mit dem Entwickler ist das Abzugsrohr c durch ein ∩-förmiges Bleirohr d von 40 *mm*[4]) lichtem Durchmesser verbunden.

---

1) Chemiker-Zeitung **25**, 149.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 195.

3) Chemiker-Zeitung **25**, 873; vom Verfasser eingesandt.

4) Wenn das Rohr enger ist, wirkt es als Heber und saugt auch die unverbrauchte Säure ab, sobald in A der Flüssigkeitsstand höher ist als die Biegung bei d.

Dieses ∩-Rohr vertritt gewissermaassen die Stelle eines Hahnes; seine Schenkellänge ist so gewählt, dass der Scheitelpunkt mit dem mittleren Säurestande des Druckgefässes in einer Horizontalebene liegt. Die Rohrverbindungen bei e und c erfolgen flanschenartig durch Aufeinanderlegen der umgebördelten Enden, über welche flache Eisenringe mit Verschraubungen gezogen sind. Der Apparat wird mit circa 15 *kg* Schwefeleisen durch die Oeffnung b beschickt, welche hierauf mit einer starken Kautschuk- und darüber liegenden kreisrunden Eisenplatte durch Verschraubung luftdicht abzuschliessen ist. Die Flasche A erhält zunächst eine Füllung von 8—10 *l* Schwefelsäure von 10° Bé.[1]). Treibt der Gasdruck die Säure in dem Vorrathsgefäss A empor, so steigt dieselbe gleichzeitig in dem Rohrschenkel d und nimmt hier eine Ruhelage ein im gleichen Niveau mit dem Säurestande in A, der von dem jeweiligen Gasconsum abhängt.

Nach dem Erschöpfung der Säure eingetreten ist, besteht die ganze Bedienung des Apparates in einem erneuten Zusatz von Säure in A, wodurch ein entsprechendes Quantum verbrauchter Salzlösung aus B durch d_1 d_2 verdrängt wird. Der Apparat erfordert also den denkbar geringsten Aufwand von Mühe für seine stete Dienstbereitschaft, die selbst bei starker Beanspruchung bis zur Verzehrung des Schwefeleisens Monate hindurch währt. Soll nach längerer Betriebszeit endlich der Apparat behufs Erneuerung seiner Beschickung geöffnet werden, so wird zunächst eine gründliche Spülung vorgenommen, indem man aus der Wasserleitung dem Gefäss A einen Wasserstrahl zuführt. Dieses Spülwasser fliesst selbstverständlich durch das ∩-Rohr ab, solange der Druck in A das Gewicht der Wassersäule in d_1 überwindet. Nach Abstellung des Wasserhahnes wird das zurückgebliebene Wasser mittelst einer neben dem Apparat an der Wand befestigten kleinen Wasserluftpumpe aus Glas, die mit dem oberen Tubus a der Druckflasche A in Verbindung steht, ebenfalls durch das ∩-Rohr fortgedrückt und nunmehr der Rohrstutzen bei b geöffnet. In Folge der vorangegangenen Spülung ist nicht der geringste Geruch wahrzunehmen; die Arbeit ist reinlich und gefahrlos. Die Verwendung einer Wasserluftpumpe hat übrigens den grossen Vortheil, dass dieselbe täglich als Saugapparat verwendet werden kann, um die Säure nach beendetem Tagewerk in die Druckflasche zurückzusaugen, so dass der Apparat über Nacht ohne Druck steht.

[1]) Abänderung des Verfassers gegenüber dem Original, in welchem 15° Bé. steht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Als Reagens auf reducirende Zuckerarten empfiehlt Maurice Duyk[1]) eine alkalische Lösung von Nickelsulfat. Dieselbe wird erhalten durch Mischen von 25 *cc* einer 20procentigen Nickelsulfatlösung mit 20 *cc* einer Natronlauge von 1,33 specifischem Gewicht und 50 *cc* einer 6procentigen Auflösung von Weinsteinsäure.

Das Reagens bleibt beim Erhitzen vollständig klar und wird sofort durch Zucker reducirt unter Abscheidung einer Sauerstoffverbindung des Nickels von brauner bis sogar schwarzer Farbe.

Für die Prüfung des Urins auf Zucker leistet das Reagens sehr gute Dienste, mit normalem Harn tritt keine Reaction ein.[2])

Den Nachweis der Zimmtsäure in Benzoësäure gründet A. Jorissen[3]) darauf, dass Lösungen von Uranacetat, respective Urannitrat, erstere Säure zu Benzaldehyd oxydiren, welcher durch den Geruch nachgewiesen werden kann. Die Reaction vollzieht sich nur in directem Sonnenlichte.

Zum Nachweis der Zimmtsäure suspendirt man einige Decigramme der zu untersuchenden Benzoësäure in einem kleinen Fläschchen in einigen Cubikcentimetern einer 5procentigen Uranlösung. Man verschliesst das Fläschchen gut und es setzt dem Sonnenlichte aus.

Sind nur Spuren von Zimmtsäure zugegen, so wird 1 *g* der Benzoësäure mit 10 *cc* Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit Uranlösung geprüft.

Die qualitative Prüfung auf Oxysäuren in Fetten und fetten Oelen gründet Lidow[4]) auf deren theilweise Esterificirung mit festen Fettsäuren. In ein verschliessbares Probirröhrchen bringt man 5 *g* einer Fettsäure (chemisch reine Palmitinsäure, technisch reine Stearinsäure, Fettsäure aus Leinöl), die frei von Oxysäuren ist, fügt hierzu 12—60 % des

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 364; durch Journal of the chemical Society **82**, II, 54.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 133.

[3]) Pharm. Journal 1901, S. 747; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 667.

[4]) Westnik. shirow. weschtsch. **2**, 43; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 332.

zu untersuchenden Fettes oder Oeles und erhitzt das Gemisch im Paraffinbade auf 200—250°. Gleichzeitig werden in einem zweiten Probirröhrchen 5 *g* derselben Fettsäure für sich in demselben Bade erhitzt.

Nach 2—4 Stunden wird das erhitzte Gemenge in Alkohol gelöst und mit $^1/_2$ Normalkalilauge titrirt.

Die Abnahme an Acidität entspricht der Menge der esterificirten Oxysäuren. Die Acidität des untersuchten Fettes wird für sich bestimmt und bei der Bestimmung in Rechnung gesetzt.

Für eine quantitative Bestimmung eignet sich obige Methode nicht, da sie von Nebenreactionen beeinflusst wird.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Stickstoffbestimmung. Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl und deren Fehlerquellen bespricht Alph. von Engelen[1]. Da der Verfasser keine neuen Thatsachen hervorhebt, so begnüge ich mich mit dem Hinweis auf diese Arbeit.

Wenn nur selten Stickstoffbestimmungen auszuführen sind, so gibt Engelen der Methode von Will-Varrentrapp den Vorzug, da sie rascher ausführbar und billiger sei.

Einen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Schulze-Tiemann'schen Methode empfiehlt K. Staněk[2].

Durch die Vorrichtung wird einerseits die sonst nöthige Uebertragung des Messrohres in einen Cylinder mit ausgekochtem Wasser vermieden, andererseits gestattet sie die gleichzeitige Prüfung des gemessenen Stickoxyds auf Reinheit.

In dem Kolben B (Figur 57 auf folgender Seite) wird das Gemenge von Eisenchlorür und Salzsäure so lange im Kochen erhalten, bis es luftfrei ist. Unterdessen verbindet man durch den Zweiweghahn a die Capillare K mit der Bürette und saugt durch geeignete Stellung der mit Wasser gefüllten Flasche L die Lauge in J und in die Capillare K. Man dreht den Hahn a um 180°, treibt durch Heben der Flasche L die Luft aus der Bürette aus und schliesst den Hahn.

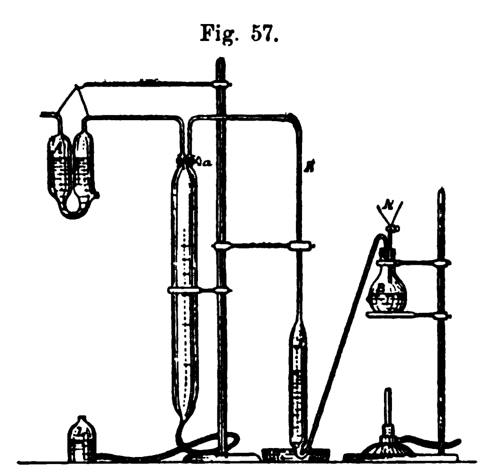
---

[1]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes **14**, 397; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. **4**, 683.

[2]) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen **25**, 356; durch Chem Centralblatt **72**, I, 1216.

Alsdann bringt man das Gasableitungsrohr in die Röhre J, lässt die ausgekochte Nitratlösung durch N in den Kolben B einfliessen und kocht bis zur vollständigen Zersetzung der Nitrate. Das entwickelte Stickoxyd wird dann in die Bürette gesaugt und sein Volum nach vollzogenem Druck- und Temperaturausgleich wie üblich abgelesen und umgerechnet.

Fig. 57.



Zur etwaigen Prüfung des Stickoxyds auf Reinheit drückt man dasselbe aus der Bürette in das Absorptionsgefäss A. Der nicht absorbirte Antheil wird nach Rückführung in die Bürette gemessen und von dem zuerst gefundenen Volum in Abzug gebracht.

Als Absorptionslösung wendet man eine gesättigte Lösung von Eisenoxydulsulfat oder eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat an.

Der beschriebene Apparat ist bei A. Kreidl in Prag erhältlich.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit einiger Alkaloide in Tetrachlorkohlenstoff berichtet J. Schindelmeiser[1]). Die Bestimmung geschah in der Weise, dass mit den über Aetzkalk getrockneten Alkaloiden durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigte Lösungen hergestellt wurden. In einem gewogenen Quantum der filtrirten Lösungen wurde dann durch Abdampfen bei 70° die Menge des gelösten Alkaloids bestimmt.

Von 100 Theilen reinem, von Schwefelkohlenstoff freiem Tetrachlorkohlenstoff werden bei 17° C. gelöst:

0,032	Theile	Morphin
1,328	«	Codeïn
0,203	«	Papaverin
0,011	«	Narceïn

1) Chemiker-Zeitung **25**, 129.

1,136	Theile	Atropin
18,503	«	Cocain
0,645	«	Strychnin
1,973	«	Brucin.

Für die Bestimmung des Alkohols im Aethyläther hat Franz Freyer[1]) mit Erfolg die von Adam[2]) empfohlene Methode angewandt. Dieselbe beruht auf der Darstellung des Essigsäureäthylesters durch Behandlen des Alkohols mit Acetylchlorid.

Der zu untersuchende Aether darf bei Anwendung von 5 *g* Acetylchlorid im Maximum 1 *g* Alkohol und Wasser enthalten. Man bestimmt den Gehalt an diesen approximativ durch Schütteln eines abgemessenen Volums des Aethers mit gesättigter Chlorcalciumlösung.

25 *cc* des ursprünglichen oder mit wasserfreiem Aether entsprechend verdünnten Aethers, werden in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben von $^1/_4$ *l* Inhalt mit genau 50 *cc* einer 10procentigen Lösung von Acetylchlorid in Chloroform versetzt; den Kolben schliesst man rasch mit einem Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Hahntrichter von circa $^1/_4$ *l* Inhalt geht.

Nach etwa einer Stunde lässt man durch den mit 100 *cc* Wasser beschickten Hahntrichter vorsichtig die Luft austreten und etwas Wasser eintreten. Nachdem alles überschüssige Acetylchlorid zersetzt ist, titrirt man mit Doppeltnormallauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator.

Die Stellung der 50 *cc* Acetylchloridlösung wird in gleicher Weise unter Zusatz der eventuell zum Verdünnen angewandten Menge wasserfreien Aethers vollzogen.

Da 1 *cc* Doppeltnormallauge 0,092 *g* Aethylalkohol entspricht, so liefert die Differenz der Cubikcentimeter Doppeltnormallauge bei den beiden Titrationen, mit 0,092 multiplicirt, die Gramme Aethylalkohol in der angewandten Menge Aether.

Zur Zuckerbestimmung nach Allihn. Für die Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls liegen wiederum einige Vorschläge vor.

---

1) Zeitschrift f. landwirthschaftliches Versuchswesen in Oesterreich **4**, 955; durch Chem. Centralblatt **72**, II, 900.

2) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 177.

Utz[1]) empfiehlt das Kupferoxydul auf einem Papierfilter zu sammeln. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag geglüht, das Kupferoxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Kupfer nach de Haën titrimetrisch bestimmt.[2])

Das Verfahren von F. Stolle[3]) schliesst sich dem von Riegler und von Lehmann[4]) empfohlenen an, 50 *cc* Invertzuckerlösung werden mit 50 *cc* Fehling'scher Lösung wie üblich behandelt; man verdünnt mit ausgekochtem Wasser und füllt zu 250 *cc* auf. Im Filtrate wird das nich treducirte Kupfer mit einer $^1/_4$ Normal-Cyankaliumlösung titrirt.

Zu diesem Behuf erwärmt man 50 *cc* des Filtrates in einer Porzellanschale auf 80—90^0, versetzt mit 40 *cc* einer Ammoniumcarbonatlösung (100 *cc* concentrirtes Ammoniak und 50 *g* Ammoniumcarbonat zu 500 *cc* gelöst) und titrirt mit der $^1/_4$ Normalcyankaliumlösung bis zur Entfärbung. Der Uebergang von blauviolett in farblos ist scharf zu erkennen. Bei stark gefärbten Lösungen ist die vorhergehende Behandlung mit Bleiessig oder Knochenkohle zu empfehlen.

Die Titerstellung der Cyankaliumlösung (100 *g* reines Cyankalium in 1000 *cc*) geschieht in gleicher Weise auf reines, elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Auch reiner Kupfervitriol kann zur Titerstellung dienen.

O. Lauenstein[5]) macht darauf aufmerksam, dass bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers nach Allihn häufig Antheile des Kupferoxyduls sich so fest an die Wandungen des Reductionsgefässes setzen, dass diese sich nicht in üblicher Weise mittelst Feder- oder Gummifahne in das Asbest-Filterröhrchen bringen lassen.

Wenngleich diese kleinen Mengen in den meisten Fällen vernachlässigt werden können, so hält es der Verfasser doch für vortheilhaft

---

1) Pharm. Zeitung **45**, 998; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel etc. **4**, 691.

2) Vergl. die Anmerkung diese Zeitschrift **30**, 64.

3) Zeitschrift des Vereins f. deutsche Zucker-Industrie [N. F.] **38**, 111; durch Chem. Centralblatt **72**, I, 765.

4) Diese Zeitschrift **37**, 22, 311, 443; **38**, 462, 778.

5) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel etc. **4**, 1026.

auch diese Antheile an Kupferoxydul zur Mitbestimmung zu bringen. Er bedient sich hierzu folgenden kleinen Handgriffes.[1])

Wenn alle mit der Spritzflasche noch wegspülbaren Theilchen an Kupferoxydul in das Filtrirrohr gebracht sind, reibt man mittelst eines angefeuchteten Stückchens Filtrirpapiers von der Grösse eines Einmarkstückes und mittelst des Glasstabes die inneren Wandungen der Porzellanschale ab.

Man spült nun die abgelösten Kupfertheilchen mit der Spritzflasche in das Röhrchen und wiederholt die Operation noch einige Male bis die Porzellanschale vollkommen gesäubert ist. Man bringt dann das Filterchen selbst in das Filtrirrohr wäscht mit Alkohol und Aether.

Unter vorsichtigem Erhitzen des Röhrchens und schwachem Ansaugen kann das Filterchen direct im Röhrchen verascht werden. Alsdann kann die Reduction zu Kupfer in üblicher Weise vollzogen werden.

Für die Bestimmung des Glycerins hat vor einigen Jahren Laborde[2]) eine Methode empfohlen, welche auf folgender Umsetzung beruht $C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = 3C + SO_2 + 5H_2O$.

Der Kohlenstoff solle sich quantitativ abscheiden; nach dem Waschen mit Salzsäure und Ammoniak wird der Kohlenstoff zur Wägung gebracht.

F. Jean[3]) hat auch seinerseits obige Methode für die Bestimmung des Glycerins in Seifen, Fetten und Oelen empfohlen.

J. Lewkowitsch[4]) hat nunmehr eine Nachprüfung dieser Methode vorgenommen und gefunden, dass sie absolut unbrauchbare Ergebnisse liefert. Bei mehrmaliger Ausführung der Bestimmung mit Antheilen derselben Probe werden stark differirende Resultate erhalten.

---

[1]) Dieser „Handgriff“ leistet bei der quantitativen Analyse überall da gute Dienste, wo Niederschläge mitsammt dem Filter verascht werden können. Insbesondere habe ich mich stets dieses Handgriffes bei Bestimmung der Kieselsäure bedient, welche sich bekanntlich auch schwer aus den Porzellanschalen und auch selbst aus Platinschalen entfernen lässt.

Was das vom Verfasser angegebene Verfahren anbetrifft, so glaube ich, dass man bequemer und sauberer zum Ziele gelangt, wenn man die Porzellanschale, respective das Reductionsgefäss unter Anwendung von genügenden Mengen Filtrirpapier von dem anhaftenden Kupferoxydul befreit und dann das Filtrirpapier für sich allein in einem Tiegel verascht, das Kupferoxyd zur Wägung bringt und bei der Bestimmung in Rechnung zieht. P. D.

[2]) Ann. chim. analyt. appliq. 76, 110.

[3]) Ibid. 76, 211.

[4]) The Analyst 26, 35.

Auf der Umwandlung des Glycerins in Isopropyljodid beim Kochen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler beruht ein von S. Zeisel und R. Fanto[1]) zur Bestimmung des Glycerins empfohlenes Verfahren.

Das Isopropyljodid lässt sich leicht überdestilliren und setzt sich mit der Zeisel'schen alkoholischen Silberlösung[2]) quantitativ zu Jodsilber um. Glycerinester werden in gleicher Weise umgesetzt; die Jodwasserstoffsäure wirkt hier zuerst verseifend.

Mit Triacetin und Glycerinlösungen von bekanntem Gehalt wurden befriedigende Resultate erhalten.

Die Methode ist nicht anwendbar bei Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen; ebenso dürfen keine Substanzen zugegen sein, welche mit Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern.

Die Verfasser werden demnächst eine genaue Beschreibung ihres Verfahrens mittheilen, sowie seine Anwendung in speciellen Fällen besprechen.

Für die Bestimmung des Cocaïns versetzen W. Garsed und J. N. Collie[3]) eine circa einprocentige Lösung eines Cocaïnsalzes mit einem Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung. Es scheidet sich unlösliches Dijodococaïnhydrojodid $C_{17}H_{21}NO_4HJ.J_2$ aus. Die Bestimmung kann ausgeführt werden, indem man in der Lösung das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titrirt. Oder man filtrirt das Dijododerivat ab und bringt es nach dem Auswaschen zur Wägung.

Jedes Salz des Cocaïns ist für die Bestimmung geeignet, welches in Lösung mit Jodkalium unter Bildung der Jodverbindung reagirt.

Die Anwesenheit von Ecgonin beeinträchtigt die Bestimmung nicht, da es eine lösliche Jodverbindung liefert. Dagegen wirkt die Gegenwart von Benzoylecgonin sehr störend. Da Ecgonin und Benzoylecgonin in Aether oder Ligroin unlöslich sind, während Cocaïn von diesen Agentien gelöst wird, so lässt sich auf diese Weise leicht eine Trennung des Cocaïns von Ecgonin und Benzoylecgonin bewirken.

In der ätherischen Lösung bestimmt man entweder das Cocaïn durch Abdampfen oder nach der oben angegebenen Methode mit Jod.

---

[1]) Zeitschrift f. landwirthschaftliches Versuchswesen in Oesterreich 4, 977; durch Chem. Centralblatt 72. II, 1131.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 29, 359.

[3]) Chem. News 83, 222.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Nachweis von Pflanzenölen auf Grund ihres Phytosteringehaltes. E. Salkowski[1]) hat zuerst die Thatsache, dass die thierischen Fette Cholesterin, die Pflanzenöle jedoch Phytosterin enthalten, zu analytisch-chemischen Unterscheidungen, insbesondere zum Nachweis von Pflanzenölen im Leberthran benutzt. Das hierdurch begründete Verfahren wurde in den letzten Jahren durch A. Bömer einer umfassenden Bearbeitung, insbesondere mit Rücksicht auf den Nachweis des Baumwollsamenöls im Schweineschmalz unterzogen. In seiner ersten Arbeit führt Bömer[2]) aus, dass die Abscheidung des Cholesterins und Phytosterins nach Salkowski's Vorschrift nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet. Dies ist auch der Grund, weshalb sich das Verfahren in der Fettanalyse bisher nicht einbürgerte. Der Verfasser fand nun, dass sich die lästige Emulsionsbildung bei der Aetherausschüttelung durch einen bestimmt dosirten Alkoholzusatz vermeiden lässt, und er gibt hierzu folgende Vorschrift.

50 *g* Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 1 *l* Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 *cc* alkoholischer Kalilauge[3]) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler verseift. Man schüttelt hierbei anfangs häufig und kräftig um, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und erwärmt dann die Seife noch $^1/_2$ bis 1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade. Darauf gibt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von 1 bis 1,5 *l* Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 *cc* Wasser in den Schütteltrichter. Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 500 *cc* Aether hinzu und schüttelt den Inhalt etwa $^1/_2$ bis 1 Minute unter mehrmaligem Oeffnen des Hahnes oder Stopfens gut durch. Nachdem die Mischung 2—3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Aetherlösung vollständig

---

1) Diese Zeitschrift **26**, 557.

2) Zeitschrift f. Untersuchung d Nahrungs- u. Genussmittel etc. **1**, 21.

3) Erhalten durch Auflösen von 200 *g* Kalihydrat in 1 *l* Alkohol von 70° Tr.

klar abgesetzt. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtrirt, wenn nöthig, um etwa vorhandene geringe Wassermengen zu entfernen in einen geräumigen Erlenmeyerkolben und destillirt den Aether nach Zusatz von 1 bis 2 Bimssteinstückchen ab. Die Seifenlösung schüttelt man noch zwei- oder dreimal in derselben Weise mit 200—250 *cc* Aether aus, gibt die Aetherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destillirt die Auszüge in derselben Weise ab. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück. Man entfernt dieselben durch Eintauchen in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin, beziehungsweise Phytosterin und Seife, bestehenden Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen unverseiften Fettes nochmals mit 10 *cc* der oben erwähnten alkoholischen Kalilauge etwa 5 bis 10 Minuten am Rückflusskühler im Wasserbade. Den Inhalt des Kolbens führt man alsdann sofort in einen kleinen Scheidetrichter über, spült mit 20 *cc* Wasser nach, setzt nach hinreichendem Erkalten 80 bis 100 *cc* Aether zu und schüttelt etwa $^1/_2$ bis 1 Minute kräftig durch. Nachdem sich (etwa in 2 bis 3 Minuten) die Aetherlösung klar abgesetzt hat, lässt man die unterstehende wässrig-alkoholische Schicht abfliessen und wäscht die Aetherlösung dreimal mit je 5 bis 10 *cc* Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtrirt man den Aether zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas oder Erlenmeyerkölbchen und dunstet oder destillirt ihn langsam ab.

Beim Trocknen im Wasserbade erhält man einen festen, bei thierischen Fetten schön strahlig krystallinischen Rückstand, welcher das Cholesterin, beziehungsweise Phytosterin, enthält, und aus dem diese Körper durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein dargestellt werden. Hierzu wird die abgeschiedene Substanz in dem Bechergläschen oder Kölbchen je nach ihrer Menge mit 2 bis 10 *cc* absolutem Alkohol übergossen und über einem kleinen Flämmchen auf dem Drahtnetz gelöst, die Lösung in ein kleines Krystallisirschälchen von 25 *cc* Inhalt gegeben und darin bei loser Bedeckung der Krystallisation überlassen. Dieselbe beginnt in der Regel nach 2 bis 3 Stunden und weist bereits in ihrer makroskopischen Beschaffenheit bei Cholesterin und Phytosterin grosse Verschiedenheiten auf.

Ersteres besitzt die Neigung zusammenhängende, dünne, farblose, stark glänzende Krystalldecken zu bilden, welche die ganze Oberfläche

der Lösung bedecken. Ehe diese Decken vom Rande bis zur Mitte fortgewachsen sind, entnimmt man der Lösung mittelst eines kleinen Platinspatels einige der darin vertheilten, fast unsichtbaren Krystalltafeln mit etwas Mutterlauge, bringt sie auf einen Objectträger, bedeckt mit einem Deckglas und benutzt dieses Präparat zur krystallographischen Untersuchung. Dann entfernt man die Krystalldecke mittelst eines Spatels vorsichtig und presst sie zwischen Filtrirpapier auf einem Thonteller ab. Alsbald nach Entfernung der ersten Krystalldecke bildet sich eine neue aus kleineren Krystallen, die ebenfalls, nachdem sie sich über die ganze Flüssigkeit ausgedehnt hat, mit dem Spatel entfernt, abgepresst und zu den ersten Krystallen gegeben wird. In dieser Weise fährt man fort, so lange sich noch gut ausgebildete Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Die letzte Mutterlauge wird dann nicht mehr weiter verwendet. Die abgepressten Krystalle werden in gleicher Weise so oft aus wenigen Cubikcentimetern absoluten Alkohols umkrystallirt, bis dieselben rein weiss aussehen und der Schmelzpunkt constant bleibt.

Beim Phytosterin bilden sich meist keine Krystalldecken, sondern die Flüssigkeit ist von feinen Nädelchen erfüllt. Man filtrirt das Ganze durch ein kleines Filterchen, übergiesst den Filterinhalt einige Male mit kleinen Mengen kalten absoluten Alkohols, faltet schliesslich das Filter zum Halbkreis auseinander und presst auf einer Thonplatte ab. Bei jeder Krystallisation wird die Krystallform untersucht und mit dem Umkrystallisiren so oft fortgefahren, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöht.

Bömer legt in dieser Arbeit zunächst Werth auf die krystallographisch-optischen Unterschiede, welche auf seine Veranlassung von O. Mügge näher studirt und an der citirten Stelle mit veröffentlicht wurden. Hiernach lassen sich Cholesterin und Phytosterin leicht von einander unterscheiden. Aus Gemischen krystallisiren Cholesterin und Phytosterin nicht getrennt aus, sondern in einer Form, die entweder dem Phytosterin fast gleich oder, beim Vorherrschen des Cholesterins, von beiden verschieden ist.

In einer zweiten Arbeit behandelt A. Bömer[1]) die Frage nach den Schmelzpunkten des Cholesterins und Phytosterins. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte in U-förmigen Capillaren; Constanz

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel etc. 1, 81.

des Schmelzpunktes trat meist erst nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren in der eben beschriebenen Weise ein.

Sämmtliche untersuchten thierischen Fette, einschliesslich des Butterfettes[1]), enthalten Cholesterin vom Schmelzpunkt 146—148°, und zwar wesentlich mehr, als man bisher in denselben angenommen hat. Die Pflanzenfette, soweit sie aus Samen gewonnen werden, enthalten grösstentheils beträchtliche Mengen Phytosterin. Doch schwankt der Schmelzpunkt derselben nicht nur bei den verschiedenen Pflanzenfetten nicht unbedeutend, sondern auch bei verschiedenen Proben ein und desselben Oeles findet man je nach dem erlangten Reinheitsgrade unter Umständen etwas verschiedene Schmelzpunkte, nämlich:

	Beginn des Schmelzens	Beginn des Fliessens
Minimum	135,5°	136,0°
Maximum	141,0°	141,5°
Mittel	**137,5°**	**137,8°**

Auch die aus dem Fruchtfleisch gewonnenen Pflanzenfette (Palmöl und Olivenöl) enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin. Dasselbe ist überhaupt kein specifischer Bestandtheil des Samens, sondern es findet sich in allen Pflanzentheilen, jedoch im Samen in besonders grossen Mengen.

Von besonderer Wichtigkeit für die Beurtheilung der »Phytosterin-Methode« bei der Analyse der Fette ist auch die Untersuchung, wie sich der Schmelzpunkt von Gemischen von Cholesterin und Phytosterin verhält. Hierbei ergab sich, dass dieser ganz annähernd dem aus dem Mengenverhältnisse und dem Schmelzpunkt der Componenten berechneten Schmelzpunkte entspricht. Er liegt bei einem Gemisch von 3 Theilen Phytosterin und 1 Theil Cholesterin etwas niedriger (135—136°) bei einem Gemisch aus 1 Theil Phytosterin und 3 Theilen Cholesterin etwas höher (144—144,5°), als der berechnete. Eine Entmischung der Cholesterin-Phytosterin-Gemische findet bei öfterem Umkrystallisiren nicht statt.

Mischungen von viel Cholesterin und wenig Phytosterin, welche durch die Schmelzpunktsbestimmung nicht mehr mit Sicherheit als solche

[1]) Die abweichende Wahrnehmung von E. Salkowski (diese Zeitschrift **26**, 557) beruht wahrscheinlich auf dem erheblichen Lecithingehalt des aus Butter abgeschiedenen Roh-Cholesterins.

erkannt werden können, erweisen sich nach der Krystallform noch deutlich als phytosterinhaltig.

Nach Ausarbeitung dieser Methode stellte A. Bömer[1]) Untersuchungen über den Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett an. Er prüfte zuerst das Verfahren zur Bestimmung der inneren Jodzahl von Wallenstein und Finck[2]), an dem er nur unwesentliche Modificationen anbrachte. Ich erwähne von diesen nur, dass Bömer die Fällung der Bleiseifen in einer Porzellanschale vornahm. Er gelangte zu folgenden Ergebnissen.

	Jodzahl des Fettes	Refraction des Fettes bei 40°	Jodzahl der Oelsäuren	Refraction der Oelsäuren bei 40°
6 Deutsche Schweineschmalze, rein	49,8—53,2	—	93,5—103,7	42,8—44,4
18 Amerikanische Schweineschmalze, rein	58,0—63,1	49,6—51,8	95,2—104,9	43,1—44,7
2 Speisefette des Handels				
R.	69,6	52,6	117,7	47,4
Sch.	84,5	—	132,5	49,6
3 Baumwollsamenöle	104,6—105,7	—	139,7—144,5	51,4—54,7
2 Olivenöle	79,3—81,7	54,3—54,7	96,4—97,0	42,7

Hieraus geht hervor, dass auch die innere Jodzahl beim Schweinefett innerhalb verhältnissmässig weiter Grenzen schwankt, so dass unter Umständen Zusätze von 10 bis 20 % Baumwollsamenöl nicht durch diese Methode nachgewiesen werden können.

Weiter ergaben Bömers Untersuchungen, dass eine Vermehrung der Aethermenge beim Ausschütteln der Bleiseifen auf mehr als das Doppelte der von Wallenstein und Finck vorgeschriebenen Menge das Resultat nicht merklich beeinflusst. Eben so wenig übt es einen Einfluss auf das Resultat aus, wenn man dieses Ausschütteln bei Gegenwart von Luft anstatt in einer Wasserstoff-Atmosphäre vornimmt. Trocknet man dagegen die Oelsäuren im Wasser-Trockenschrank bei freiem Luftzutritt anstatt im Kohlensäurestrom, so nimmt in Folge von Oxydation die Jodzahl ab.

Bömer stellte dann noch Versuche über die Trennung der Oelsäuren mit Hülfe der Zinkseifen an. Anregung hierzu gab

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel etc 1, 532.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift 39, 168.

ein Verfahren von M. Mansfeld[1]), welches von dem in dieser Zeitschrift besprochenen von G. Halphen[2]) sich nur dadurch unter scheidet, dass an Stelle von Schwefelkohlenstoff Aether genommen wird. Bömer änderte jedoch das Verfahren dahin ab, dass er genau so verfuhr, wie bei demjenigen von Wallenstein und Finck, nur dass er an Stelle der Bleiacetallösung zum Fällen 10procentige Zinksulfatlösung verwendete. Die so bestimmten inneren Jodzahlen zeigten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den nach der Bleimethode ermittelten.

Es erwies sich nun bei der Zinkmethode überflüssig, die flüssigen Fettsäuren aus den Zinksalzen zu isoliren. Die ätherische Lösung der Zinksalze wird vielmehr im Jodirungskölbchen verdunstet, der Rückstand $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und dann mit Chloroform und Hübl's Jodlösung versetzt etc. Man erhält so die Jodzahl des Zinksalzes und durch Multiplication derselben mit 1,112 die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren selbst. Die geringen Unterschiede im Moleculargewicht der Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure üben auf den Factor keinen wesentlichen Einfluss aus. Die so bestimmten inneren Jodzahlen stimmten mit den direct ermittelten theilweise gut überein, so dass die Methode nicht ganz aussichtslos erscheint.

Auf die Bleiseifen ist diese Vereinfachung des Verfahrens nicht ohne weiteres anwendbar, da beim Vermischen ihrer Chloroformlösung mit Hübl's Jodlösung ein Niederschlag von Chlorblei entsteht.

Bömer kommt nun nochmals auf die Phytosterinprobe zu sprechen und zeigt, dass dieselbe unter günstigen Verhältnissen (bei einheimischen Fetten) noch 1 bis 2 $^0/_0$, im übrigen aber 3—4 $^0/_0$ Baumwollsamenöl im Schweinefett durch die mikrokrystallographische Untersuchung nachzuweisen gestattet. Sie bietet auch den Vorzug auf ranziges und auf gezwiebeltes Schweineschmalz anwendbar zu sein, bei welchem bekanntlich zum Beispiel die Reaction von Becchi versagt, und theilweise (bei ersterem) auch die Jodzahl unsicher ist. Begnügt man sich mit der krystallographischen Untersuchung, so genügt die Verarbeitung von 10 *g* Schmalz, für die Ermittelung des Schmelzpunktes sind dagegen 50 *g* in Arbeit zu nehmen.

---

[1]) Zeitschrift f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde **9**, 200.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 174.

Eine kurze Zusammenfassung aller vorstehenden Ergebnisse trug A. Bömer[1]) auf der 17. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie vor.

Damals sprach es Bömer bereits aus, dass nach einigen Vorversuchen sich die Ester des Cholesterins und Phytosterins zu einer Unterscheidung durch den Schmelzpunkt besser zu eignen scheinen als die Alkohole selbst. In Verfolgung dieses Gedankens haben nunmehr A. Bömer und K. Winter[2]) die Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- und Benzoësäure-Ester des Cholesterins und Phytosterins näher untersucht. Die Darstellung der vier ersteren erfolgte durch Erhitzen des Alkohols mit der fünffachen Säuremenge im geschlossenen Rohr im siedenden Wasserbad, diejenigen der Benzoësäureester durch halbstündiges Erhitzen der Alkohole im offenen Reagensrohr mit Benzoylchlorid auf 160°. Die Arbeit enthält neben anderen Angaben vor allem sehr reichliche Mittheilungen über Krystallform und Schmelzpunkt.

Diese Vorarbeiten führten schliesslich A. Bömer[3]) zur Ausarbeitung der von ihm so genannten »Phytosterinacetat-Probe.« Da es bei dieser auf sehr geringe Unterschiede im Schmelzpunkt ankommt, so sind alle Bestimmungen mit einem Normalthermometer auszuführen und mit der Correctur für die Länge des herausragenden Quecksilberfadens zu versehen. Bömer theilt daher die folgende Tabelle corrigirter Schmelzpunkte mit, welche an Stelle der in den vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilten directen Ablesungen zu setzen sind. Als Schmelzpunkt ist ferner nunmehr die Temperatur angesehen, bei welcher die Substanz zu fliessen beginnt.

Corrigirte Schmelzpunkte.

	Cholesterin °C.	Phytosterin °C.
Die Alkohole selbst	148,4—150,8	138,0—143,8
Ameisensäureester	96,8	105,5—114,3
Essigsäureester	114,3—114,8	125,6—137,0
Propionsäureester	96,8	106,0—117,3
Normal-Buttersäureester	96,8	86,5—90,6
Benzoësäureester	148,4	145,3—148,4

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. 2, 46.
2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. 4, 865.
3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. 4, 1070.

Die Phytosterinacetat-Probe beruht auf der Thatsache, dass sich in Mischungen von Phytosterinacetat und Cholesterinacetat ersteres in Folge seiner schwereren Löslichkeit durch fractionirte Krystallisation anreichern und danach in Folge seines hohen Schmelzpunktes erkennen lässt. Sie ermöglicht hierdurch einen noch schärferen und für den mit krystallographischen Forschungen minder vertrauten Fachgenossen auch leichteren Nachweis aller Pflanzenfette in allen Thierfetten. Ihre Ausführung geschieht folgendermaassen.

Aus 100 *g* Fett wird in üblicher Weise das Roh-Cholesterin, beziehungsweise -Phytosterin, dargestellt. Nachdem dieses nach der zweiten Verseifung durch mehrmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit etwas Wasser von der mitgelösten Seife befreit, und der Aether grösstentheils abdestillirt ist, gibt man die ätherische Lösung in ein kleines Krystallisirschälchen, verdunstet den Aether vollständig, löst den Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol und lässt krystallisiren. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle prüft man mittelst der »Phytosterin-Probe« mikroskopisch auf ihre Krystallform, ob Cholesterin- oder Phytosterin-, beziehungsweise Mischkrystalle vorliegen. Nachdem dies geschehen ist, verdunstet man den Alkohol wieder vollständig auf dem Wasserbade, setzt darauf 2—3 *cc* Essigsäureanhydrid hinzu, erhitzt unter Bedeckung des Schälchens mit einem Uhrglase auf dem Drahtnetz etwa $^1/_4$ Minute zum Sieden, und verdunstet nach Entfernung des Uhrglases den Ueberschuss des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade. Darauf erhitzt man den Inhalt des Schälchens mit so viel absolutem Alkohol, wie zur Lösung des Esters erforderlich ist (meist 10 bis 25 *cc*), setzt alsdann, um ein sofortiges Krystallisiren beim Erkalten zu vermeiden, noch einige Cubikcentimeter Alkohol hinzu und überlässt die klare Lösung, anfangs — bis zum Erkalten auf Zimmertemperatur — unter Bedeckung mit einem Uhrglase, der Krystallisation.

Nachdem die Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeit verdunstet und der grösste Theil des Esters auskrystallisirt ist, filtrirt man die Krystalle durch ein kleines Filter ab und bringt den in der Schale noch befindlichen Rest mit Hülfe eines kleinen Spatels und durch zweimaliges Aufgiessen von 2 bis 3 *cc* 95 procentigem Alkohol gleichfalls auf das Filter. Den Filterrückstand bringt man, eventuell nach Abpressen auf einem Thonteller, wieder in das Krystallisationsschälchen zurück, löst denselben je nach seiner Menge in 5 bis 10 *cc* absolutem Alkohol und lässt wiederum krystallisiren. Nachdem der grösste Theil

des Esters auskrystallisirt ist, filtrirt man abermals ab und krystallisirt weiter in derselben Weise so lange um, als die Menge des Esters ausreicht.

Von der dritten Krystallisation an bestimmt man den corrigirten Schmelzpunkt des Esters und wiederholt diese Bestimmung bei jeder folgenden Krystallisation. Ist bei den in dieser Weise ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen bei der letzten Krystallisation der Ester bei 116° noch nicht vollständig geschmolzen, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett anzunehmen, schmilzt der Ester aber erst bei 117° oder noch höher, so kann ein Gehalt an Pflanzenfett mit Bestimmtheit als erwiesen angesehen werden.

Empirisch gewonnene Erfahrungen über die Höhe des Schmelzpunktes bei selbst bereiteten Mischungen gestatten eine Schätzung des Procentgehaltes an Pflanzenfett. So schätzte Bömer bei

117—118° auf 1—2 %
120—121° « 2—3 «
123—124° « 3—4 «

und traf mit diesen Schätzungen recht annähernd den wahren Gehalt der von anderer Seite bereiteten Mischungen.

C. Virchow[1]) hat die von Bömer geschaffenen Methoden erfolgreich bei Bearbeitung der Frage benutzt, ob mit der Nahrung verabreichtes Phytosterin in das Körperfett des Thieres übergeht. Diese Frage konnte verneinend beantwortet werden. Im übrigen enthält die Arbeit weiteres krystallographisches Material, welches von Tietze dem Verfasser zur Verfügung gestellt wurde.

Neben dem von Bömer gewählten Verfahren zur Abscheidung des Cholesterins, beziehungsweise Phytosterins, wurden noch einige andere vorgeschlagen, über die ich im Folgenden berichte.

A. Forster und R. Riechelmann[2]) kochen 50 *g* Fett zweimal mit je 75 *cc* 95grädigem Alkohol am Rückflusskühler je 5 Minuten aus. Die vom erstarrten Fett abgegossenen und filtrirten Lösungen werden am absteigenden Kühler mit 15 *cc* 50procentiger Natronlauge im Wasserbade gekocht, bis der Alkohol zu etwa $^3/_4$ verflüchtigt ist. Hierauf wird der Rückstand in einer Porzellanschale ziemlich zur Trockne gebracht, in einen Schüttelcylinder übergefüllt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird zur Trockne gebracht, der

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. **2**, 559.
[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 10.

Rückstand nochmals mit wenig Aether ausgezogen und die erhaltene filtrirte Aetherlösung verdunstet. Der erhaltene Rückstand wird aus 95grädigem Alkohol umkrystallisirt.

A. Bömer[1]) erhielt nach diesem Verfahren wesentlich geringere Ausbeuten als nach seinem eigenen. Selbst bei fünfmaligem Auskochen mit Alkohol bleiben die Ausbeuten noch erheblich hinter denen nach Bömers eigenem Verfahren zurück.

E. von Raumer[2]) brachte behufs Aetherersparniss folgendes Verfahren in Vorschlag. 50 *g* Fett werden in einem Glaskolben mit 100 *cc* 20procentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifenlösung wird dann sofort in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand mittelst Nickelspatels und Pistills zu einer staubförmigen Masse zerrieben. Die noch warme Seife bringt man in einen Soxhlet-Extractor und extrahirt sie mit Aether. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Rückstand mit 10 *cc* $^1/_2$normaler alkoholischer Kalilauge auf's Neue verseift, in einem kleinen Schälchen mit gereinigtem Sand zur Trockne verdampft und die Masse in eine kleine Papierpatrone gefüllt und wiederum in einem kleinen Soxhlet'schen Extractionsapparate 2 Stunden extrahirt. Man erhält so das Roh-Cholesterin, beziehungsweise Phytosterin, das aus Alkohol umzukrystallisiren ist.

A. Juckenack und A. Hilger[3]) weisen darauf hin, dass sie sich des gleichen Verfahrens gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Veränderungen des Kaffeefettes durch Rösten[4]) bedienten. Nur verwendeten sie zweckmässig alkoholische Natronlauge statt Kalilauge zur Verseifung, weil die erhaltene härtere Natronseife leichter zu trocknen und zu pulvern ist. Statt Sand empfehlen die Verfasser nunmehr als Zusatz zur Seife etwas mit Wasser zum Brei angeschütteltes fettfreies Filtrirpapier. Hierdurch wird die Seife erheblich lockerer und löst sich auch leichter von den Wandungen der Porzellanschale ab.

H. Kreis und O. Wolf[5]) verseifen 50 *g* des zu untersuchenden Fettes mit 125 *cc* Alkohol und 25 *cc* 40procentiger wässriger Natronlauge und dampfen zur Trockne. Die wässrige Lösung der erhaltenen Seife wird mit Salzsäure nahezu neutralisirt, dann mit Chlorcalcium gefällt und die

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. **1**, 37.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 555.

[3]) Archiv d. Pharmacie **236**, 367.

[4]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **4**, 128.

[5]) Chemiker-Zeitung **22**, 805.

erhaltene Kalkseife, welche alles Cholesterin, beziehungsweise Phytosterin, enthält, abcolirt und abgepresst. Man kocht sie dann mit 100 *cc* 95 grädigem Alkohol aus und dampft die erhaltene Lösung mit 3 *cc* 40 procentiger Natronlauge zur Trockne. Der Rückstand wird zerrieben und mit 50 *cc* Aether in der Kälte ausgezogen.

F. Zetsche[1]) fand bei einer vergleichenden Prüfung aller vorstehend beschriebenen Verfahren das Bömer'sche als das beste.

Nach O. Foerster[2]) gewinnt man nach Kreis und Wolf nur einen sehr geringen Theil des in den Fetten enthaltenen Phytosterins.

H. Kreis und E. Rudin[3]) geben dies zu und verbessern das Verfahren dahin, dass sie die zwischen Fliesspapier gepressten, fein gepulverten Kalkseifen 1 Stunde unter öfterem Umschütteln mit 100 *cc* eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Aether stehen lassen und die erhaltene Lösung über Filtrirpapier abzusaugen. Weiter hat sich gezeigt, dass die Neutralisation der Seifenlösung mit Salzsäure überflüssig ist, und ferner lässt sich durch Zusatz von 20 *g* Quarzsand nach der zweiten Verseifung das Trocknen der Natronseife beschleunigen. An Stelle der Auskochung mit Aether tritt schliesslich eine Extraction im Soxhlet-Apparat.

Nach F. Wirthle[4]) ist es bei der Bömer'schen Methode vortheilhaft bei Verarbeitung von 25 *g* Fett zur alkalischen Seifenlösung statt 100 *cc* Wasser 130 *cc* zuzusetzen. Ferner empfiehlt er bei ranzigen Fetten das Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkohle vorzunehmen.

Ein Zusatz von »Vegetale«, welches Baumwollstearin als Hauptbestandtheil enthält, zum Schweineschmalz, lässt sich aus der Krystallform des nach Bömer isolirten Phytosterins nachweisen. Vegetale ist ein gelbes halbfestes Fett, dessen Jodzahl der Verfasser = 89,2, dessen Verseifungszahl er = 196,1 fand. Die Refractometerzahl war bei 25° C. = 63,3.

R. Burián[5]) beschrieb zwei Phytosterine, die beide sowohl aus dem Fette von Weizen- als auch von Roggenkeimlingen dargestellt wurden, und denen er die Namen Sitosterin und Parasitosterin

---

[1]) Pharm. Centralhalle **39**, 877.
[2]) Chemiker-Zeitung **23**, 188.
[3]) Chemiker-Zeitung **23**, 986.
[4]) Chemiker-Zeitung **23**, 250.
[5]) Monatshefte f. Chemie **18**, 551.

ertheilt. Beide sind mit Cholesterin isomer, enthalten wie dieses im Molecül eine doppelte Bindung, unterscheiden sich aber im Schmelzpunkt, im specifischen Drehungsvermögen und in den Eigenschaften ihrer Derivate deutlich vom Cholesterin. Der Arbeit ist eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der bisher dargestellten Phytosterine beigefügt, auf die ich hiermit verweise.

L. Tschugaern[1]) beschrieb eine neue Farbenreaction des Cholesterins, die noch in einer Verdünnung 1:80000 deutlich wahrnehmbar ist und Liebermann's Reaction folglich an Empfindlichkeit übertrifft. Löst man Cholesterin in Eisessig und erwärmt nach Zusatz von Acetylchlorid und einem Stückchen Zinkchlorid, so tritt je nach dem Cholesteringehalt eine eosinähnliche, rothe bis rosa Färbung mit grünlichgelber Fluorescenz auf. Die Reaction ist am stärksten nach 5 Minuten langem Kochen.

---

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Bestimmung des Morphins im Opium liefert E. Merck[2]) werthvolle Beiträge. Die Vorschrift für die Bestimmung des Morphins im Opium, welche das D. A. B. IV aufgenommen hat, liefert, wie aus der Fachlitteratur hervorgeht, etwa 1 % Morphin weniger als die Methode des D. A. B. III. Eine Fehlerquelle liegt bei der Morphinbestimmung darin, dass Morphin nicht vollständig unlöslich in Wasser ist; durch Anwendung von Aether und überschüssigem Ammoniak wird die Löslichkeit des Morphins noch etwas erhöht, wodurch ein Fehler von 0,5 bis 1 % entsteht, der sich nicht umgehen lässt. Die niedrigen Resultate, welche man nach der Methode des D. A. B. IV erhält (unter Umständen weichen die Werthe um 3 % von dem wirklichen Gehalte des Opiums ab) sind auf die Verwendung von Natriumsalicylat zurückzuführen. Diese Fehlerquelle lässt sich jedoch leicht umgehen, indem man den wässerigen Opiumauszug direct mit der nöthigen Menge Ammoniak

---

[1]) Journal d. russ. phys. chem. Gesellsch. 32, 363; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel etc. 4, 974.

[2]) E. Merck, Jahresbericht über das Jahr 1901, S. 1.

versetzt, die Mischung 10 Minuten lang schüttelt, das ausgeschiedene Morphin und Narcotin auf einem Filter sammelt, zur Entfernung des Ammoniaks bei 100° C. trocknet und das Morphin nach den Angaben des Arzneibuches unter Anwendung von Aether und Jodeosin titrirt. Bei dieser titrimetrischen Bestimmung, auf welche Partheil[1]) hingewiesen hat, wird Narcotin nicht mit titrirt, da es gegen Jodeosin neutral reagirt, in Wasser fast unlöslich und in Aether löslich ist. Wie Narcotin verhalten sich auch Narceïn und Papaverin; Narceïn, ebenso Codeïn kommen im Opium in so geringer Menge vor, dass sie auf Zusatz von Ammoniak zum wässerigen Opiumauszug nicht abgeschieden werden, sondern in Lösung bleiben. Nur Thebaïn scheidet sich zum Theil durch Ammoniak ab (und kann einen Fehler veranlassen; nach Ansicht des Verfassers ist dieser Fehler aber nicht grösser, wie er durch die Löslichkeit des Morphins in Wasser bedingt wird. Nach den Angaben der Litteratur soll der Thebaïngehalt des Opiums 0,5 bis 1 %. betragen, nach den Erfahrungen des Verfassers übersteigt er jedoch nicht 0,1 %; man unterlässt deshalb nach dem Vorschlage Merck's die Verwendung von Aether bei der Morphinbestimmung.

Der Verfasser zeigt nun durch zahlreiche vergleichende Versuche, wie weit die Morphinbestimmung ausgearbeitet ist, und fordert zu Versuchen in der gleichen Richtung auf, um auf diese Weise zu einer genauen Methode der Bestimmung dieses Alkaloids im Opium zu gelangen. Während bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Morphins dieses vom Filter getrennt wird, wobei unbekannte Mengen an der Faser haften bleiben und sich der Wägung entziehen. hat der Verfasser bei seinen Versuchen das auf dem Filter zurückbleibende Morphin immer für sich titrimetrisch bestimmt, um zu sehen, wie gross der Fehler sein kann, der sich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ergibt, wenn man diese Mengen vernachlässigt. Zum Vergleiche hat Merck die Methode des D. A. B. III in drei Modificationen, das abgekürzte Verfahren mit Essigäther, die Methode des D. A. B. IV und die oben besprochene vereinfachte titrimetrische Methode herangezogen.

Zu den Versuchen dienten zwei Sorten gepulvertes Smyrna-Opium und ein nach Vorschrift des D. A. B. dargestelltes Opiumextract. Um die zu vergleichenden Resultate von verschiedenen Anreibungen des Opiums oder Lösungen des Extractes unabhängig zu machen, wurden

---

1) Pharm. Centralhalle 1892, S. 525.

100 *g* Opiumpulver mit 100 *g* Wasser angerieben, mit Wasser in eine gewogene geräumige Flasche gespült und mit Wasser zu 900 *g* ergänzt. Die Mischung wurde unter häufigem Umschütteln eine Stunde bei Seite gestellt, dann durch trockene Leinwand gepresst und filtrirt. Ferner wurde eine Lösung von 45 *g* Opiumextract in 600 *g* Wasser bereitet.

Die Versuche wurden nach den sechs Methoden in folgender Weise ausgeführt:

Methode 1. 42 *g* Opiumauszug wurden mit 2 *g* Normal-Ammoniak unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns gemischt und sofort durch ein Faltenfilter von 10 *cm* Durchmesser filtrirt. 36 *g* dieses Filtrates wurden in einem gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen mit Glasstopfen und von 100 *cc* Inhalt mit 10 *g* Aether und 4 *g* Normal-Ammoniak versetzt und diese Mischung 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach 5 Minuten langem Stehen wurde zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 *cm* Durchmesser gebracht, die wässerige, im Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit nochmals einige Augenblicke mit 10 *g* Aether bewegt und diese Aetherschicht zuerst auf das Filter gegossen. Nach Ablaufen des Aethers wurde die Lösung ohne Rücksicht auf die an den Gefässwänden haftenden Krystalle auf das Filter gebracht. Das Kölbchen wurde zweimal mit je 5 *g* äthergesättigtem Wasser nachgespült. Kölbchen und Filter wurden bei 100° C. getrocknet und darauf der Filterinhalt in das Kölbchen gebracht, welches bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen wurde.

Die erhaltenen Krystalle wurden in 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gelöst, diese Lösung auf 100 *cc* mit Wasser verdünnt, mit Aether und Jodeosin versetzt und die überschüssige Salzsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Die Cubikcentimeter verbrauchter Salzsäure ergeben mit 0,0285 *g* multiplicirt das Morphin. Das Filter wurde in einer Schüttelflasche mit 100 *cc* Wasser und 5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure kräftig geschüttelt, bis es vollkommen zerfallen war, und dann nach Zugabe von Aether und Jodeosin mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt.

Bei der Untersuchung des Opiumextractes wurden 43 *g* der Extractlösung mit 2 *g* Normal-Ammoniak versetzt, filtrirt und 30 *g* des Filtrates mit 10 *g* Aether und 4 *g* Normal-Ammoniak geschüttelt. Im Uebrigen wurde wie oben verfahren.

Methode 2. Die Analyse wurde wie unter 1 angegeben ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass die nach dem Ausfällen des Narcotins erhaltene Lösung durch Schwenken, nicht durch Schütteln, mit Aether



und Ammoniak gemischt wurde. Das Morphin wurde nach 6 stündigem, ruhigem Stehen der Mischung gesammelt, getrocknet und im Uebrigen wie oben verfahren.

Methode 3. Die Analyse wurde wie bei 2 ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass das Morphin erst nach 24 stündigem Stehen gesammelt und gewogen wurde.

Methode 4. 42 *g* Opiumauszug wurden mit 2 *g* Normal-Ammoniak durch leichtes Schwenken gemischt und sofort filtrirt. 36 *g* dieses Filtrates wurden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 10 *g* Essigäther gemischt, 4 *g* Normal-Ammoniak zugefügt, das Kölbchen verschlossen und 10 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach weiterer Zugabe von 10 *g* Essigäther wurde die Aetherschicht möglichst vollkommen abgegossen, nochmals 10 *g* Essigäther zugegeben und wieder abgegossen. Die Flüssigkeit wurde darauf auf ein glattes Filter von 8 *cm* Durchmesser gebracht und Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 *g* essigäthergesättigtem Wasser nachgespült. Das erhaltene Morphin wurde wie bei 1 getrocknet und bestimmt.

30 *g* Opiumextractlösung wurden nach Entfernung des Narcotins unter den bei 1 angegebenen Mengenverhältnissen nach der eben beschriebenen Methode untersucht.

Methode 5. Die Analyse wurde genau nach der Vorschrift des D. A. B. IV ausgeführt. Das erhaltene Morphin wurde aber bis zum constanten Gewicht getrocknet, zuerst gewogen und dann titrirt.

Methode 6. 12 *g* Opiumpulver wurden mit 12 *g* Wasser angerieben und hierauf mit 70 *g* Wasser in eine trockene Flasche gespült. Diese Mischung wurde während einer Stunde öfter geschüttelt und dann durch ein glattes Filter mit Hülfe der Saugpumpe filtrirt. Filter und Rückstand wurden dreimal mit je 10 *cc* Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 120 *g* ergänzt. 50 *g* dieser Lösung wurden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 5 *cc* Normal-Ammoniak versetzt, 10 Minuten lang kräftig geschüttelt und dann 24 Stunden ruhig stehen gelassen.[1]) Nach Verlauf dieser Zeit wurde das ausgeschiedene Alkaloidgemisch auf einem Filter von 8 *cm* Durchmesser gesammelt, Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 *cc* Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das getrocknete Alkaloidgemisch wurde mittelst einer

[1]) Man kann auch das ausgeschiedene Morphin sofort sammeln, erhält dann aber etwas niedrigere Resultate. Den beim Schütteln entstandenen Schaum kann man durch Zusetzen einiger Tropfen Aether beseitigen.

Federfahne vom Filter in das Kölbchen gebracht und in 25 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gelöst. Das Filter mit dem noch anhaftenden Alkaloid wurde in ein 200 *cc* fassendes Maasskölbchen gebracht und die erhaltene Alkaloidsalzlösung dazu gegeben. Hierauf wurde der Inhalt des Messkolbens gut geschüttelt, das Erlenmeyer'sche Kölbchen wiederholt mit Wasser nachgespült und das Wasser in den Messkolben gebracht. Schliesslich wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtrirt, 20 *cc* dieses Filtrates wurden in eine Schüttelflasche gegeben, die eine neutrale Mischung von 150 *cc* Wasser, 2 bis 3 Tropfen Jodeosin und genügend Aether enthielt, und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bis zur blassrothen Färbung der wässerigen Schicht titrirt.

Die vom Verfasser bei seinen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Wägungsresultate, die zweite die Titrationsresultate ohne Berücksichtigung des Filterinhaltes und die dritte die Titrationsresultate mit Berücksichtigung des Filterinhaltes.

	Opium I			Opium II			Opiumextract		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Methode 1 . .	10,69	10,69	10.87	12.22	11.90	12,00	20,11	19.81	20,43
	10,53	10.47	10,68	11,99	11,68	11,83	19.92	19.75	20.43
Methode 2 . .	11.65	11,14	11,43	11.52	11.40	11.58	18,36	18.01	18,58
	11.71	11.04	11.36	11.41	11,26	11,37	18,73	18 52	19,01
Methode 3 . .	11,88	11,40	11,76	12,45	12 25	12,31	20, 8	20,52	21.09
	11,85	11,34	11.57	12 23	12.11	12.18	20,[illegible]0	20,66	21,12
Methode 4 . .	10,52	10,30	10,40	12.15	12.04	12.11	19.75	19,66	20,45
	10,70	10,33	10,42	11.97	11.68	11.74	19.52	19.52	20.38
Methode 5 . .	9,97	9,88	10.21	11.24	11,19	11,27	19,53	19,55	20,23
	10.15	9,97	10,30	11.24	11,19	11.26	19 70	19.66	20,40
Methode 6 . .			11,78			12.94			21,66
			11,94			12,82			21,89

Im weiteren Verlauf seiner Versuche hat der Verfasser auch die von C. Reichard[1]) angegebene Methode der Morphinbestimmung im Opium einer kritischen Prüfung unterzogen, auf die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate kann ich jedoch hier nur hinweisen.

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 1061 und **25**, 816.

Bestimmung von Blei in Erzen.

Von

Irving C. Bull.[1])

Einleitung.

Die übliche Methode der Bestimmung des Bleis in Erzen auf trocknem Wege gibt häufig wenig befriedigende Resultate. Bei den meisten Erzen fallen die Resultate viel zu niedrig aus (um etwa 2 %) und bei einigen auffallend hoch; besonders bei oxydischen Erzen, welche Eisen, Kupfer, Antimon und Wismuth enthalten, kann der Bleiregulus mehrere Procente dieser Verunreinigungen enthalten und so ein grösseres Gewicht haben, als er nach der Analyse haben sollte.

Zweck dieser Abhandlung ist nun, die besten vorhandenen Methoden zu prüfen, zu vergleichen und danach eine solche auszuwählen, welche sich sowohl durch Genauigkeit der Resultate als auch durch Schnelligkeit in der Ausführung empfiehlt. Es sind eine Anzahl Bestimmungsweisen, gewichtsanalytischer, volumetrischer und elektrolytischer Art vorgeschlagen worden, aber fast alle sind entweder zu zeitraubend und umständlich oder zu ungenau.

Die erste Methode, welche einer Prüfung zu unterziehen ist und als Grundlage zum Vergleich mit anderen Methoden genommen werden soll, ist die, das Blei als Sulfat zu wägen. Die Prüfung soll sich auf 6 Proben Bleierz erstrecken, welche aus verschiedenen Theilen dieses Landes (V. St. A.) stammen und verschiedene Mengen Blei und Verunreinigungen enthalten.

Eine jede dieser Erzproben wurde zuerst in einem eisernen Mörser zerstossen und so weit zerkleinert, dass sie durch das 100-Maschensieb ging. Die letzten Spuren Erz, welche nicht fein genug waren, wurden

1) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaction.

in einem Achatmörser zerrieben und durch das Sieb gebracht. Die ganze durchgesiebte Masse wurde darauf sorgfältig gemischt und so lange durch Viertheilung verjüngt, bis ein kleines Röhrchen voll von jeder Erzprobe erhalten wurde, wobei etwa ein Viertel jeder Erzprobe zur Reserve aufbewahrt wurde. Die so erhaltenen Proben wurden nun nochmals im Achatmörser bis zu unfühlbarem Pulver zerrieben, damit später eine möglichst vollständige Lösung erzielt werden konnte. Es soll hier noch besonders betont werden, dass mehr Fehler durch unvollständiges Lösen der Erze gemacht werden, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist.

Gewogene Mengen aller Erzproben wurden sorgfältig auf Uhrgläsern ausgebreitet, um eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten, und die Feuchtigkeit einer jeden durch Trocknen im Luftbade bei 110° C. bis zu constantem Gewicht bestimmt. Diese Arbeit wurde ausgeführt, um etwa erforderliche Correctionen bei den später gefundenen Procentgehalten an Blei machen zu können. Die gefundenen Mengen Feuchtigkeit waren:

1.	0.00 %	4.	0,42 %
2.	0,36 «	5.	0,32 «
3.	0,25 «	6.	0,14 «

Die sämmtlichen Reagentien, auch die Schwefelsäure, wurden auf einen Gehalt an Blei geprüft, aber kein solches gefunden; ausserdem wurde lediglich destillirtes Wasser benutzt.

Die 6 Erze wurden zuerst auf trocknem Wege untersucht, um die Vergleichung möglichst vollständig zu machen, und zwar geschah dies nach der Anweisung von Ricketts und Miller in ihren »Notes on Assaying«, selbstverständlich in verschiedener Weise, entsprechend dem Charakter des Erzes, je nachdem es ein Sulfid, Sulfat oder Carbonat war. Ich habe mich bemüht, in jedem Falle gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Es wurde gefunden:

1.	Bleiglanz (Galenit)	76,0 % Pb
2.	« «	37,0 « «
3.	Weissbleierz (Cerussit)	9,0 « «
4.	Schwefelblei (Galenit und Sphalerit)	24,7 « «
5.	Bleiglanz und Stibnit	26,7 « «
6.	Cerussit	37,8 « «

Erster Abschnitt.

Gewichtsanalytische Methoden.

A. Bestimmung als Bleisulfat.

0,3 bis 1,0 *g* des fein gepulverten Erzes (je nach dem Gehalt desselben an Blei) werden in 15 *cc* concentrirter Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure in einer bedeckten Schale oder in einem Becherglase gelöst, wobei schliesslich so lange zum Kochen erhitzt wird, bis das Erz völlig aufgeschlossen und aller Schwefel oxydirt ist; sollte die Zersetzung noch keine vollständige sein, so muss mehr Säure zugesetzt werden. Nach fast völligem Erkalten der Lösung werden 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1,41 specifisches Gewicht) zugefügt und abgedampft, bis Dämpfe von Schwefeltrioxyd auftreten. Kurz vor Beendigung des Abdampfens ist es rathsam, Schale oder Becherglas mit der Hand über der Flamme hin und her zu bewegen, um Stossen und Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden. Es ist unbedingt nöthig, das Erhitzen bis zum Auftreten dicker Dämpfe von Schwefeltrioxyd fortzusetzen, um sicher vollständige Umwandlung des Bleis in Sulfat zu erzielen.

Nach dem Erkalten werden vorsichtig 100 *cc* destillirtes Wasser zugefügt, und es wird dann 5 Minuten gekocht, damit sich alle Ferrisalze lösen, welche sich beim Eindampfen gebildet haben können. Die abgekühlte und mit 15 *cc* 95 procentigem Alkohol versetzte Flüssigkeit wird gut umgerührt und nach dem Absitzenlassen mittelst Decantirens durch ein kleines Filter filtrirt, wobei man den Rückstand von Blei-, Calcium-, Baryum- und Strontiumsulfat so viel als möglich in der Schale lässt. Dieser Rückstand wird gründlich mit einer Lösung ausgewaschen, welche 1 % Schwefelsäure und 10 % Alkohol enthält, so zwar, dass im Ganzen etwa 400 *cc* derselben gebraucht werden. Schliesslich wird mit Alkohol nachgewaschen, wobei die Flüssigkeit jedesmal auf das Filter zu giessen ist.

Das Bleisulfat wird aus dem Rückstand in der Schale mit einer starken heissen Lösung von Ammoniumacetat gelöst, welche mit Essigsäure schwach angesäuert ist; die erhaltene Lösung wird durch das Filter in ein Becherglas filtrirt. Das Filter wird zweckmässig mit Ammoniak angefeuchtet, damit dasselbe mit der freien Essigsäure in der Ammoniumacetatlösung Ammoniumacetat bilde, sobald diese mit den geringen Mengen Bleisulfat auf dem Filter in Berührung kommt, wodurch dieselben leichter in Lösung gebracht werden. Dies wird so oft

wiederholt, bis alles Bleisulfat in Lösung gegangen ist, dann wird der Inhalt der Schale auf das Filter gebracht und mit verdünnter Ammoniumacetatlösung, schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen.

Hierbei findet folgende Reaction statt:

$$2\,PbSO_4 + 2\,NH_4C_2H_3O_2 = Pb(C_2H_3O_2)_2 + \begin{matrix} SO_2 . ONH_4 \\ \backslash \\ O \searrow \\ \quad\; > Pb \\ O \nearrow \\ / \\ SO_2 . ONH_4 . \end{matrix}$$ [1]

Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert, Alkohol, wie vorher, zugegeben und durch einen Goochtiegel filtrirt. Der Boden des letzteren wird sorgfältig mit zwei Lagen ausgewaschenen Filtrirpapiers bedeckt und dann eine ganz dünne Schicht Asbest darauf gelegt, welcher zuvor mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wurde. Die Dicke der gesammten Filterschichten soll $^3/_{16}$ Zoll englisch (5 *mm*) betragen. Die Schichten werden durch starkes Saugen mit der Pumpe möglichst dicht zusammengepresst und Tiegel mit Inhalt bei 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet. Darauf wird die Bleisulfat enthaltende Lösung filtrirt, nachdem zuvor die Asbestschicht angefeuchtet ist, indem man anfänglich nur mässig stark saugt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, wie bereits angegeben, schliesslich mit beträchtlichen Mengen Alkohol. Tiegel und Inhalt werden bei 110° C. im Lufttrockenkasten getrocknet und dann gewogen.

$$\frac{\text{Bleisulfat} \times 0{,}6829}{\text{Angewandtes Erz}} = \%\ \text{Pb}.$$

Die alte Methode, das Bleisulfat durch Filtrirpapier zu filtriren, dann dieses zu veraschen, hat sich als ungenau und umständlich in der Ausführung erwiesen; die Filtration durch einen Goochtiegel ist bedeutend einfacher.

Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit denen überein, welche durch Wägung des Bleisulfats nach dem alten Verfahren erhalten wurden.

1.	78,68 %,	78,62 %,	78,65 %,
2.	37,20 «	37,26 «	37,22 «
3.	10,76 «	10,74 «	
4.	18,40 «	18,43 «	
5.	27,25 «	27,21 «	
6.	38,50 «	38,54 «	38,51 «.

[1] Treadwell, Qual. Analyse 1901.

B. Bestimmung als Bleichromat.

Man verfährt bei dieser Bestimmung genau wie bei der soeben beschriebenen Methode, bis zu dem Punkt, wo das Bleisulfat in Ammoniumacetat gelöst wird. Die so erhaltene Lösung wird sodann zum Kochen gebracht und eine Fünftel-Normal-Kaliumbichromatlösung zufliessen gelassen, bis alles Blei gefällt ist und die Lösung nach dem Absitzen des Niederschlages die Farbe des Dichromats angenommen hat. Darauf wird noch 3 Minuten stark gekocht und die Lösung durch einen Goochtiegel filtrirt, welcher, wie vorhin angegeben, vorbereitet ist. Der abfiltrirte Niederschlag ist so lange mit heissem Wasser auszuwaschen, bis das Waschwasser nicht mehr die Farbe des Bichromates zeigt. Tiegel und Niederschlag werden bei 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet; höhere Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Filtrirpapier im Tiegel verkohlt werden könnte, was zu falschen Resultaten führen würde. Man kann bei der Bestimmung des Bleis als Chromat aber auch die Schichten Filtrirpapier im Goochtiegel ganz fortlassen.

Die folgenden Resultate wurden erhalten:

1. 78,68 %, 78,71 %,
2. 37,28 « 37,30 «
3. 10,77 « 10,74 «
4. 18,45 « 18,40 «
5. 27,23 « 27,20 «
6. 38,47 « 38,50 « 38,48 %.

C. Elektrolytische Bestimmung als Bleisuperoxyd.

Die wie oben erhaltene Lösung von Bleisulfat in Ammoniumacetat wird auf 200 *cc* verdünnt, 20 *cc* Salpetersäure (1.35 specifisches Gewicht) zugefügt, auf 60—65° C. erwärmt und mit einem Strom von $N. D._{100} =$ 1,5—1,7 Ampère elektrolysirt. Die Spannung ist ohne Einfluss auf den Zustand des Superoxydes und darf sich in weiten Grenzen bewegen. Wenn man das Erwärmen während der Elektrolyse fortsetzt, so ist die Abscheidung von Mengen bis zu $1\frac{1}{2}$ *g* Bleisuperoxyd in etwa 3, bei grösseren Mengen in 4—5 Stunden beendigt. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung eine vollständige war, ist es zweckmässig, noch 20 *cc* Wasser zuzufügen und zu beobachten, ob der nun eintauchende Theil der Elektrode noch eine dunklere Farbe annimmt. Sollte nach

10 oder 15 Minuten keine Schwärzung zu bemerken sein, so wird der Strom nach dem Herausnehmen der Elektroden unterbrochen; der Niederschlag wird zuerst mit Wasser, schliesslich mit Alkohol gewaschen, bei 180° C. getrocknet und gewogen. Der Rückstand besteht aus wasserfreiem Superoxyd.

Diese Methode gestattet die Trennung des Bleis von Zink, Eisen. Nickel, Kobalt, Kupfer, Gold, Cadmium, Quecksilber, Antimon und Aluminium; bei Gegenwart von Silber und Wismuth gehen Spuren dieser Metalle als Superoxyd in das Bleisuperoxyd ein.

Wenn die Anode rauh gemacht wird, so kann auf derselben eine grössere Menge Bleisuperoxyd gesammelt werden. Chlorverbindungen dürfen in der zu elektrolysirenden Lösung nicht enthalten sein. Unter dafür besonders günstigen Bedingungen wird Mangan zusammen mit Blei abgeschieden, doch ist dies das einzige gewöhnlich vorkommende Element, welches sich so verhält.

Gefunden wurden nach der beschriebenen Methode folgende Zahlen:

1.	78,73 %	3.	10,80 %	5.	27,32 %
2.	37,35 «	4.	18,58 «	6.	38,60 «.

Zweiter Abschnitt.

Volumetrische Methoden.

D. H. H. Alexander's Ammoniummolybdat-Methode.

Die Zersetzung und Behandlung des Erzes wird genau, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Bleis als Sulfat angegeben. ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass das Bleisulfat behufs Trennung von den anderen unlöslichen Sulfaten nicht schon auf dem Filter gelöst wird. Das Filter mit dem Niederschlag der Sulfate wird vielmehr in die Ammoniumacetatlösung gethan und mit derselben wenigstens 10 Minuten digerirt, um alles Bleisulfat in Lösung zu bringen. Die erhaltene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, mit heissem Wasser auf 200 cc verdünnt. gekocht, und nun eine Lösung von Ammoniummolybdat von bekanntem Gehalt aus einer Bürette zugefügt, bis alles Blei ausgefällt ist. Wenn der Endpunkt der Reaction beinahe erreicht ist, rührt man die Lösung tüchtig durch, wartet einige Augenblicke und fügt dann einen Tropfen der Lösung zu einem Tropfen der als Indicator dienenden Tanninlösung. Diese Tanninlösung wird erhalten durch Auflösen von 1 Theil Tannin in 300 Theilen Wasser. Sobald durch einen Tropfen der Blei-

lösung mit einem Tropfen der Tanninlösung eine Gelbfärbung erzeugt wird, ist der Endpunkt der Reaction erreicht. Der Ueberschuss an Ammoniummolybdat, welcher erforderlich ist, um die Endreaction mit Tannin zu geben (gewöhnlich 0,7—0,8 *cc*) muss für sich .bestimmt und die Zahl der Cubikcentimeter von der Ablesung an der Bürette bei der eigentlichen Titration in Abzug gebracht werden. Zu diesem Behufe kocht man eine Ammoniummolybdatlösung von annähernd derselben Concentration und Acidität ohne Gegenwart von Blei auf dieselbe Weise, titrirt und notirt die Menge Lösung, welche man zufliessen lassen muss, bevor der Indicator die Endreaction erkennen lässt. Die Ammoniummolybdatlösung enthält 9 *g* Salz im Liter und wird auf Kahlbaum's Bleisulfat eingestellt, indem man dieses in Ammoniumacetat löst und, wie oben angegeben, titrirt.

Um zu zeigen, welche Wichtigkeit längeres Kochen des Bleisulfats mit einer starken, mit Essigsäure angesäuerten Ammoniumacetatlösung hat, wurden folgende Versuche ausgeführt, im Ganzen fünf, zu deren jedem 30 *cc* einer Bleilösung genommen wurden, welche 0,010909 *g* Blei in 1 *cc* enthielt. Es wurden jedesmal 10 *cc* einer Chlorbaryumlösung zugefügt, welche 0,005578 *g* Baryum in 1 *cc* enthielt, und dann, genau wie oben angegeben, eine jede Lösung titrirt, unter den gleichen Bedingungen, nur mit dem Unterschiede, dass verschieden lange Zeit gekocht wurde.

I. 30 *cc* Bleiacetatlösung + 10 *cc* Chlorbaryumlösung verbrauchte, 2 Minuten gekocht, 30,20 *cc* Molybdatlösung.

II. 30 *cc* Bleiacetatlösung + 10 *cc* Chlorbaryumlösung verbrauchte, 5 Minuten gekocht, 30,80 *cc* Molybdatlösung.

III. 30 *cc* Bleiacetatlösung + 10 *cc* Chlorbaryumlösung verbrauchte, 10 Minuten gekocht, 31,28 *cc* Molybdatlösung.

IV. 30 *cc* Bleiacetatlösung + 10 *cc* Chlorbaryumlösung verbrauchte, 20 Minuten gekocht, 31,30 *cc* Molybdatlösung.

V. 30 *cc* Bleiacetatlösung + 10 *cc* Chlorbaryumlösung verbrauchte, 40 Minuten gekocht, 31,30 *cc* Molybdatlösung.

Da 31,40 *cc* die theoretisch verlangte Menge Ammoniummolybdatlösung ist, ist es nach diesen Versuchen unbedingt erforderlich, wenigstens 10 Minuten lang zu kochen.

Einfluss von Verunreinigugen bei der Titration.

Die wichtigsten Verunreinigungen, welche in einem Bleierz vorkommen und die Resultate der in dieser Abhandlung beschriebenen Methoden der Bleibestimmung ungünstig beeinflussen können, sind Antimon, Wismuth, Baryum, Strontium und Calcium. Es wurden deshalb folgende Lösungen hergestellt und benutzt.

Chlorbaryumlösung	enthaltend	0,003578 *g*	Ba	in	1 *cc*.
Chlorcalciumlösung	«	0,00986 «	Ca	«	1 «
Chlorstrontiumlösung	«	0,00984 «	Sr	«	1 «
Wismuthnitratlösung	«	0,00931 «	Bi	«	1 «
Antimontrichloridlösung	«	0,01005 «	Sb	«	1 «

Das Einstellen dieser Lösungen geschah, indem Baryum, Strontium und Calcium als Sulfate in je 10 *cc* bestimmt wurden, durch Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne und Wägen des Rückstandes. Antimon wurde elektrolytisch bestimmt und Wismuth als basisches Carbonat gefällt und als Trioxyd gewogen. Bei den nachstehend verzeichneten Versuchsreihen wurden verschiedene Mengen obiger fünf Lösungen zu gleichen Mengen Bleiacetatlösung (jedesmal 30 *cc*) gegeben und, wie angegeben, mit Ammoniummolybdat titrirt. Theoretisch sind 31,40 *cc* Molybdatlösung erforderlich, nach Abzug von 0,8 *cc* für Indicatorverbrauch, welcher auch bei den Zahlen der Tabelle bereits gemacht ist.

Antimon.

1.	Zugesetzt	2,5 *cc*	Antimontrichloridlös.	Verbraucht	31,40 *cc*	Molybdatlös.
2.	«	5 «	«	«	31,38 «	«
3.	«	10 «	«	«	31,38 «	«
4.	«	15 «	«	«	31,40 «	«
5.	«	20 «	«	«	31,45 «	«

Wismuth.

1.	Zugesetzt	2,5 *cc*	Wismuthnitratlös.	Verbr.	31,40 *cc*	Ammoniummolybdatl.
2.	«	5 «	«	«	31,38 «	«
3.	«	10 «	«	«	31,40 «	«
4.	«	20 «	«	«	31,40 «	«
5.	«	40 «	«	«	31,38 «	«

Baryum.

1.	Zugesetzt	0 *cc*	Chlorbaryumlös.	Verbr.	31,40	*cc*	Ammoniummolybdatl.
2.	«	5 «	«	«	30,90	«	«
3.	«	10 «	«	«	29,20	«	«
4.	«	20 «	«	«	27,30	«	«
5.	«	40 «	«	«	25,80	«	«

Strontium.

1.	Zugesetzt	2,5 *cc*	Chlorstrontiumlös.	Verbr.	31,40	*cc*	Ammoniummolybdatl.
2.	«	5 «	«	«	31,40	«	«
3.	«	10 «	«	«	31,10	«	«
4.	«	15 «	«	«	30,35	«	«
5.	«	20 «	«	«	29,70	«	«

Calcium.

1.	Zugesetzt	2,5 *cc*	Chlorcalciumlös.	Verbr.	31,38	*cc*	Ammoniummolybdatl.
2.	«	5 «	«	«	31,38	«	«
3.	«	10 «	«	«	31,35	«	«
4.	«	15 «	«	«	31,38	«	«
5.	«	20 «	«	«	31,35	«	«

Nach obiger Methode wurden bei den untersuchten Erzproben folgende Resultate erhalten.

1.	78,74 %,	78,82 %
2.	37,41 «	37,44 «
3.	10,80 «	10,83 «
4.	18,47 «	18,51 «
5.	27,44 «	27,35 «
6.	38,66 «	38,58 «

Weiterhin wurde versucht, einen besseren Indicator als Tannin zu finden, aber insofern ohne Erfolg, als die Correction für den Indicator nicht unter 0,8 *cc* Molybdatlösung gebracht werden konnte. Es wurden versucht: Ferrosulfat und Schwefelsäure, Zucker, Natriumthiosulfat und Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioessigsäure, Alkaloide (Morphin, Narcotin) und Schwefelsäure, Salicylsäure, Ferro- und Ferridcyankalium. Nur mit Thioessigsäure wurde ein Erfolg erzielt, was deutliche Farbenreaction betrifft, aber es musste ein grösserer Indicatorabzug als für Tannin gemacht werden.

E. Koenig's Methode.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode verdanken wir Herrn Professor Koenig von der Houghton School of Mines, wo dieselbe seit einer Reihe von Jahren in Gebrauch ist, wenn auch bisher keine Angaben darüber in Fachzeitschriften gemacht worden sind.

Etwa 0,3—1,0 *g* Erz, je nach dem Bleigehalt, werden mit 10 *cc* concentrirter Salpetersäure bei 60—100° C. so lange digerirt, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten und das Erz vollständig zersetzt ist, was durch öfteres Umrühren und Umschütteln beschleunigt werden kann. Man giesst alsdann die Lösung von dem festen Rückstand im Becherglase ab und bringt denselben fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit etwa 50 *cc* 5 procentiger Schwefelsäure in eine Kochflasche gespült, darin 10 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten und Absitzen filtrirt, und darauf zu wiederholten Malen der Rückstand mit 50 *cc* 5 procentiger Schwefelsäure behandelt und decantirt, bis ungefähr 450 *cc* 5 procentiger Schwefelsäure verbraucht sind, wodurch alle löslichen Sulfate entfernt werden. Es ist unbedingt erforderlich, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage häufig umzurühren, da nur so die löslichen Sulfate in Lösung gebracht werden; auch soll das Decantiren so vorsichtig geschehen, dass auf das Filter nichts von dem Niederschlag gebracht wird. Man setzt nun 50 *cc* einer 10 procentigen Ammoniumcarbonatlösung zu dem rückständigen Bleisulfat und lässt unter öfterem Umschütteln 20 Minuten stehen, wodurch dasselbe vollständig in Bleicarbonat umgewandelt wird. Man filtrirt nun durch dasselbe Filter, wie oben, und wäscht gründlich mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt.

Das ausgewaschene Bleicarbonat wird sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht, 50 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure zugefügt, und 10 Minuten auf 50° C. erwärmt. Man setzt Methylorange zu, bis die Flüssigkeit eben deutlich roth ist, und titrirt den Ueberschuss an $^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge auf Gelbfärbung zurück.

Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens habe ich mit grösserer Schnelligkeit dieselben Resultate erhalten. Ich verfahre genau wie bei der gewichtsanalytischen Bleisulfat-Methode, bis dahin, wo das Bleisulfat in Ammoniumacetat gelöst wird. Hierauf geschieht die weitere Behandlung genau nach Koenig's Angaben.

Folgendes sind die nach Koenig's Methode und nach meiner Abänderung derselben erhaltenen Resultate. Sie weisen nur geringe

Differenzen auf, jedoch hat mein Verfahren den Vorzug, dass es etwa 30 Minuten weniger Zeit beansprucht.

	Koenig's Verfahren.	Abänderung desselben.
1.	78,58 %	78,60 %
	78,62 «	78,64 «
2.	37,30 «	37,38 «
	37,36 «	37,40 «
3.	10,65 «	10,58 «
	10,60 «	10,62 «
4.	18,40 «	18,46 «
	18,34 «	18,42 «
5.	27,15 «	27,24 «
	27,20 «	27,26 «
6.	38,68 «	38,60 «
	38,64 «	38,68 «

Nachstehende Tabelle lässt den Einfluss von Verunreinigungen bei der von mir modificirten Koenig'schen Methode erkennen. Die angegebenen Mengen $^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure sind aus dem Zurücktitriren berechnet worden; daher sind die verbrauchten Mengen $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge auch nicht angegeben.

Angewandt je 30 *cc* Bleiacetatlösung.

Antimon.

1.	Zuges.	0 *cc*	Antimontrichloridlös.	Verbr.	15,80	*cc*	$^1/_{10}$	N.-Salpetersäure.
2.	«	5 «	«	«	15,82	«	«	«
3.	«	10 «	«	«	15,80	«	«	«
4.	«	20 «	«	«	15,80	«	«	«
5.	«	40 «	«	«	15,80	«	«	«

Wismuth.

1.	«	2,5 «	Wismuthnitratlösung.	Verbr.	15,80	«	«	«
2.	«	5 «	«	«	15,80	«	«	«
3.	«	10 «	«	«	15.78	«	«	»
4.	«	20 «	«	«	15,82	«	«	«
5.	«	40 «	«	«	15,80	«	«	«

Baryum.

1.	Zuges.	2,5 cc	Chlorbaryumlösung.	Verbr.	16,32 cc $^1/_{10}$ N.-Salpetersäure.
2.	«	5 «	«	«	16,50 « « «
3.	«	10 «	«	«	17,38 « « «
4.	«	20 «	«	«	18,43 « « «
5.	«	40 «	«	«	19,22 « « «

Calcium.

1.	«	2,5 «	Chlorcalciumlösung.	Verbr.	15,85 « « «
2.	«	5 «	«	«	16,00 « « «
3.	«	10 «	«	«	18,40 « « «
4.	«	20 «	«	«	23,35 « « «
5.	«	40 «	«	«	26,80 « « «

Strontium.

1.	«	2,5 «	Chlorstrontiumlösung.	Verbr.	16,88 « « «
2.	«	5 «	«	«	17,50 « « «
3.	«	10 «	«	«	21,50 « « «
4.	«	20 «	«	«	25,50 « « «
5.	«	40 «	«	«	28,88 « « «

F. Oxalat- oder Permanganat-Methode.

Diese Methode ist zuerst von Hempel beschrieben worden, dann wurde dieselbe modificirt von Low[1]) und später von Haswell, Crooke und Knight.

Ich befolgte die von Low gegebene Vorschrift. Man zersetzt das Erz und wäscht den Niederschlag von Bleisulfat, Calciumsulfat u. s. w., wie bei der gewichtsanalytischen Bleisulfat-Methode angegeben, aus. Der Niederschlag wird vom Filter in ein Becherglas gebracht und mit 50 *cc* einer kalten, halb gesättigten Salmiaklösung behandelt; darauf wird durch Umrühren möglichst viel Bleisulfat in Lösung gebracht und die klare Flüssigkeit decantirt. Etwa noch vorhandenes Bleisulfat im Rückstande wird durch Aufkochen mit einigen Cubikcentimetern einer starken Aetznatronlauge in Lösung gebracht. Zu der decantirten klaren Lösung setzt man eine genügende Menge verdünnter Schwefelsäure, um das meiste Blei auszufällen, wobei man aber einen Ueberschuss zu vermeiden hat, und spült das Ganze in das Becherglas über, in welchem sich die

[1]) The Journal of the American chemical Society, October 1893.

Salmiaklösung befindet. In diese Lösung stellt man Stücke Aluminiumblech und kocht 5 Minuten, wodurch alles Blei metallisch abgeschieden wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird decantirt und zur Entfernung der Chloride ausgewaschen. Darauf gibt man zu dem Blei und Aluminium 5 *cc* einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen destillirten Wassers und erwärmt gelinde. Wenn das Blei gelöst ist, entfernt und wäscht man die noch vorhandenen Aluminiumstreifen und gibt zu der Lösung einige Tropfen Phenolphtaleïn und einen ganz kleinen Ueberschuss an starker Natronlauge. Nun werden 10 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure zugefügt, wenn nöthig abgekühlt, dann filtrirt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Inzwischen hat man in einem Becherglase ungefähr 75 *cc* destillirtes Wasser nach Zusatz einiger Cubikcentimeter starker Schwefelsäure erwärmt. Man bringt nun das Filter mit dem Niederschlage in diese heisse Lösung und titrirt sofort mit Permanganatlösung. Der Factor für Eisen, multiplicirt mit 1,888, gibt den Factor für Blei[1]).

Diese Methode gab recht schlechte Resultate, wie untenstehende Zahlen zeigen, sodass dieselbe ohne Weiteres verlassen und der Einfluss von Verunreinigungen überhaupt nicht untersucht wurde.

1.	77,54 %	4.	17,54 %
	77,60 «		17,65 «
2.	36,71 «	5.	26,28 «
	36,62 «		
3.	9,92 «	6.	37,38 «
	9,98 «		

Am schlimmsten scheint bei dieser Methode der Umstand zu sein, dass das Blei von dem Aluminiumblech abfällt und dann nur langsam in Lösung geht, sodass man Verlust an Blei hat; zweckmässiger würde man grössere Streifen Aluminiumblech verwenden. Dann scheint aber auch durch einen beständig erzeugten galvanischen Strom Blei in Lösung zu gehen. Ausserdem ist gegen die Methode die Löslichkeit von Bleioxalat einzuwenden, wenn diese auch einigermaassen durch Anwendung von Alkohol, Arbeiten mit concentrirter Lösung und Ueberschuss an Oxalsäure verringert werden kann. Das Verfahren ist überhaupt zeit-

[1]) Das Titriren eines Niederschlages nebst einem Papierfilter mit Kaliumpermanganatlösung halte ich für ganz unzulässig. H. F.

raubend und mühsam, es erfordert etwa $2^1/_4$ Stunde zur Ausführung. Besonders lästig ist das sorgfältige Auswaschen des Oxalatniederschlages und das Fällen und Waschen des schwammigen Bleis.

Bei der Modification von Crooke wird die, wie schon öfter angegeben, erhaltene Bleiacetatlösung direct mit einem Ueberschuss von Oxalsäure gefällt und die überschüssige Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Permanganat zurücktitrirt.

Knight's Modification besteht darin, dass das wie üblich erhaltene Bleisulfat in siedender verdünnter Salzsäure gelöst wird. Diese Lösung wird filtrirt, falls viel Kieselsäure oder Baryumsulfat zugegen ist, dann auf 100 *cc* verdünnt, und daraus das Blei durch gekörntes Zink ausgefällt. Der erhaltene Bleischwamm wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die Bleinitratlösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, der Niederschlag in starker Essigsäure gelöst, Alkohol zugefügt, und das Blei mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in starker Schwefelsäure gelöst und die dabei in Freiheit gesetzte Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

G. Dichromat-Methode.

Die Methode, wie sie von Pope[1]) angegeben wurde, besteht darin, dass das Blei erst in das Sulfat, dann in das Acetat übergeführt wird, worauf überschüssiges Kaliumdichromat zugesetzt, der Ueberschuss durch Arsenigsäurelösung entfernt, und der Ueberschuss an letzterer durch Jodlösung (und Stärke als Indicator) zurücktitrirt wird.

Dieses Verfahren ist augenscheinlich viel zu umständlich, ich habe dasselbe daher auch nicht geprüft.

J. H. Wainwright[2]) fällt Bleichromat auf gewöhnliche Weise aus der essigsauren Lösung und bestimmt den Endpunkt der Reaction mit Silbernitrat, welches nach vollständigem Ausfällen des Bleis auf einem Porzellanteller in einem Tropfen der Lösung Rothfärbung erzeugt. Ich habe mich überzeugt, dass dies ganz ungenau und zeitraubend ist, selbst schon beim Einstellen einer Dichromatlösung gegen eine Bleiacetatlösung von bekanntem Gehalt, so dass ich davon abgesehen habe, die Methode weiter zu verfolgen. Es wurden immer zu hohe Zahlen gefunden, offenbar weil der Endpunkt ungenau wird, indem das gelbe Bleichromat mit dem Silbernitrat in Reaction tritt. Dies könnte jedoch

[1]) The Journal of the American chemical Society 1896.

[2]) The Journal of the American chemical Society 1897.

einigermaassen vermieden werden, wenn man die Lösung nach jedesmaligem Zusatz von Dichromat stark kocht und dann absetzen lässt.

Das Zurücktitriren wurde nun nach Sutton folgendermaassen ausgeführt. Man löst das wie bei der Bestimmung des Bleis als Sulfat erhaltene Bleisulfat in Ammoniumacetat, verdünnt auf etwa 150 *cc*, lässt soviel titrirte Dichromatlösung hinzufliessen, dass alles Blei sicher ausgefällt wird, fügt noch ein Drittel der zugegebenen Menge Dichromatlösung zu, kocht 2 Minuten lang stark und filtrirt schnell durch einen Gooch-Tiegel. Man wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gelb gefärbt erscheint, verdünnt das Filtrat auf ungefähr 400 *cc* und titrirt mit einer Lösung von Mohrschem Salz zurück bei einer Temperatur von 60° C., nachdem zuvor die Lösung mit ungefähr 15 *cc* verdünnter Salzsäure oder 5 *cc* concentrirter Schwefelsäure angesäuert worden ist. Den Endpunkt erkennt man, wenn auf einem Porzellanteller ein Tropfen der Lösung zu einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung gesetzt, Blaufärbung hervorbringt.

Man kann den Ueberschuss an Dichromat auch so bestimmen, dass man 3—4 *g* Jodkalium zu der Lösung setzt, welche etwa 600 *cc* betragen und Zimmertemperatur haben soll, dann mit 15 *cc* concentrirter Schwefelsäure ansäuert und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titrirt, wobei man von letzterem bis fast zum Verschwinden der braunen Farbe der Jodlösung hinzufügt und dann erst 2—3 Tropfen frisch bereiteter Stärkelösung zusetzt. Beim Verschwinden der Blaufärbung ist der Endpunkt erreicht.

Bei den untersuchten Erzen wurden nach beiden Methoden die folgenden, unter sich gut übereinstimmenden Resultate erhalten.

	Titration mit Mohr'schem Salz.	Titration mit Thiosulfat.
1.	78.71 %	78,71 %
	78,78 «	78.76 «
		78,73 «
2.	37,32 «	37,33 «
	37,28 «	37,34 «
		37,37 «
3.	10,78 «	10,80 «
	10,72 «	10,76 «
		10,81 «

	Mohr'schem Salz.	Thiosulfat.
4.	18,48 %	18,50 %
	18,44 «	18,45 «
5.	27,31 «	27,26 «
	27,27 «	27,32 «
6.	38,46 «	38,57 «
	38,52 «	38,60 «
		38,56 «

Der Einfluss von absichtlich zugesetzten Verunreinigungen ergibt sich aus folgender Tabelle.

Angewandt je 30 *cc* Bleiacetatlösung.

Wismuth.

1.	Zugesetzt	2,5 *cc*	Wismuthnitratlösung.	Verbr.	19,30 *cc*	Dichromatlösg.
2.	«	5 «	«	«	20,09 «	«
3.	«	10 «	«	«	21,60 «	«
4.	«	20 «	«	«	26,44 «	«
5.	«	40 «	«	«	34,20 «	«
6.	«	0 «	«	«	18,68 «	«

Antimon.

1.	«	0 «	Antimontrichloridlösung.	«	18,60 «	«
2.	«	2,5 «	«	«	19,40 «	«
3.	«	5 «	«	«	21,10 «	«
4.	«	10 «	«	«	21,66 «	«
5.	«	20 «	«	«	24,80 «	«

Baryum.

1.	«	2,5 «	Chlorbaryumlösung.	«	19,81 «	«
2.	«	5 «	«	«	20,83 «	«
3.	«	10 «	«	«	22,80 «	«
4.	«	20 «	«	«	24,64 «	«
5.	«	40 «	«	«	28,30 «	«

Strontium.

Zugesetzt	2,5 *cc*	Chlorstrontiumlösung.	Verbr.	18,90 *cc*	Dichromatlösg.
«	5 «	«	«	19,20 «	«
«	10 «	«	«	19,93 «	«
«	20 «	«	«	21,00 «	«
«	40 «	«	«	21,88 «	«
«	0 «	«	«	18,56 «	«

Calcium.

«	2,5 «	Chlorcalciumlösung.	«	18,70 «	«
«	5 «	«	«	18,76 «	«
«	10 «	«	«	19,34 «	«
«	20 «	«	«	20,20 «	«
«	40 «	«	«	21,50 «	«

Bei den hier angeführten Titrationen ist der Verbrauch an Eisenrdulsalzlösung nicht angegeben, sondern nur die Anzahl Cubikcentiter von wirklich verbrauchter Kaliumdichromatlösung.

H. Ferrocyankalium-Methode.

Dieses Verfahren ist zuerst von Low[1]) beschrieben worden, hat h aber als nicht ganz richtig herausgestellt, da die geeigneten Beıgungen nicht angegeben sind. Ich schlug folgenden Gang ein.

Das Bleisulfat wurde erhalten ganz wie bei der Bestimmung des ꞉is als Bleisulfat angegeben. Zu demselben werden 10 *cc* einer kaltsättigten Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat gesetzt und allihlich wird (um Verspritzen zu verhüten) bis zum Kochen erhitzt; das hitzen ist durchaus nöthig, um vollständige Umwandlung etwa vorndenen Calciumsulfats in Carbonat zu erzielen. Man lässt nun auf mmertemperatur abkühlen und filtrirt durch das vorher schon zum ltriren des Bleisulfats benutzte Filter. Der Niederschlag und die nselben enthaltende Kochflasche werden mit kaltem Wasser bis zum rschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. In die Kochsche bringt man sodann 5 *cc* Eisessig und 25 *cc* destillirtes Wasser, ıitzt und bringt das Filter sammt dem Niederschlag von Bleicarbonat in : heisse Lösung. Man kocht so lange, bis das Bleicarbonat vollständig löst ist, verdünnt auf etwa 150 *cc* und titrirt die auf 60^{0} C. erhitzte

[1]) The Journal of the American chemical Society, Oct. 1893.

Lösung mit einer eingestellten Ferrocyankaliumlösung. Der Endpunkt der Reaction ist erreicht, wenn ein Tropfen der Lösung auf einem Porzellanteller in einem Tropfen einer gesättigten, neutralen Lösung von Uranacetat die bekannte Braunfärbung hervorbringt.

Beebe[1]) hat ebenfalls eine im Princip ähnliche Methode angegeben. Freies Ammoniak darf nicht zugegen sein, weil es auf das Uransalz reagirt und so die richtige Farbenreaction undeutlich macht, wodurch zu niedrige Zahlen erhalten werden. Diese durch Ammoniak erzeugte Färbung erscheint nicht sofort, aber schnell, sobald man mehr Ferrocyankalium zusetzt.

Ich habe auch andere Indicatoren versucht, namentlich Platinchlorid. Auf dieses reagirten zwar die in der Lösung enthaltenen Salze nicht, aber ich kann dasselbe nicht als Indicator empfehlen, da es keine scharfe Endreaction gibt. Mit Kobaltnitrat wurden noch schlechtere Resultate erhalten.

Nach vielen Versuchen habe ich folgende als geeignetste Bedingungen für die Titration festgestellt.

Das Volumen der zu titrirenden Flüssigkeit soll möglichst genau 100 *cc* betragen und ungefähr 10 *cc* 50 procentige Essigsäure enthalten, die Temperatur der Flüssigkeit soll 60° C. sein; die für Indicatorverbrauch anzubringende Correctur beträgt dann 0,8—1,0 *cc*.

Bei Befolgung dieser Bedingungen ist auch die geringste Correctur für Indicator in Rechnung zu ziehen. Eine 1 procentige Ferrocyankaliumlösung wurde zum Titriren benutzt. Es kann aber nicht genug betont werden, wie ungemein wichtig genaue Einhaltung dieser Bedingungen ist. da schon ganz kleine Abweichungen von denselben zu falschen Resultaten führen können, in Folge veränderter Zusammensetzung des Niederschlages.

Bei der Analyse der 6 Erzproben wurden folgende Zahlen erhalten.

1.	78,67 %	3.	10,90 %	5.	27,25 %
	78,65 «		10,86 «		27,18 «
2.	37,31 «	4.	18,44 «	6.	38,65 «
	37,29 «		18,48 «		38,58 «

Nachstehende Tabelle gibt einen Einblick in die Verhältnisse bei der Titration nach dieser Methode, wenn verunreinigende Salze zugegen sind.

[1]) Chem. News 78, (1896).

Angewandt: je 30 *cc* Bleiacetatlösung.

Antimon.

1. Zuges. 0 *cc* Antimontrichloridlös. Verbr. 35,40 *cc* Ferrocyankaliumlös.
2. « 2,5 « « « 35,35 « «
3. « 5 « « « 35,40 « «
4. « 10 « « « 35,38 « «
5. « 20 « « « 35,40 « «

Wismuth.

1. « 2,5 « Wismuthnitratlösung. Verbr. 35,40 « «
2. « 5 « « « 35,30 « «
3. « 10 « « « 35,00 « «
4. « 20 « « « 35,00 « «
5. « 40 « « « 34,80 « «

Baryum.

1. « 2,5 « Chlorbaryumlösung. Verbr. 35,30 « «
2. « 5 « « « 35,20 « «
3. « 10 « « « 34,98 « «
4. « 20 « « « 34,85 « «
5. « 40 « « « 33,80 « «

Calcium.

1. « 2,5 « Chlorcalciumlösung. Verbr. 35,40 « «
2. « 5 « « « 35,40 « «
3. « 10 « « « 35,35 « «
4. « 20 « « « 35.40 « «
5. « 40 « « « 35,38 « «

Strontium.

1. « 2,5 « Chlorstrontiumlösung. Verbr. 35,40 « «
2. « 5 « « « 35,40 « «
3. « 10 « « « 35,42 « «
4. « 20 « « « 35,38 « «
5. « 40 « « « 35,40 « «

Dritter Abschnitt.

Zusammenstellung der Resultate.

Die folgenden Tabellen geben eine Uebersicht über die bei der Untersuchung der verschiedenen Erzproben nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate und über den störenden Einfluss von Verunreinigungen bei denselben.

Die Zahlen bedeuten Procente.

In der zweiten Tabelle bedeuten die Zahlen der

ersten Reihe: angewandte Milligramme Blei.
zweiten « « « verunreinigendes Metall.
dritten « gefundene « Blei.
vierten « Procentischer Fehler (+ = zu hoch) oder (— = zu niedrig) auf Blei berechnet.

Nummer der Erzprobe	Methode auf trockenem (feuerflüssigem) Wege	Bestimmung als Bleisulfat	Bestimmung als Bleichromat	Elektrolytische Methode	Alexander's Methode	Koenig's Methode	Oxalat- (Permanganat-) Methode	Dichromat-Methode. Titration m. Eisenoxydulsalz	Dichromat-Methode. Titration mit Thiosulfat	Ferrocyankalium-Methode
1.	76	78,68	78,71	78,73	78.74	78,60	77,54	78.71	78,76	78,67
	—	78,62	78,68	—	78,82	78,64	77,60	78,78	78.73	78.65
2.	37	37,20	37,28	37,35	37,41	37,38	36,71	37,32	37,33	37.31
	—	37,26	37,30	—	37,44	37.40	36,62	37,38	37.37	37,29
3.	9	10,76	10,77	10,80	10,80	10,58	9,92	10,78	10,80	10,90
	—	10,74	10,74	—	10.83	10,62	9,98	10.72	10.76	10,86
4.	24,7	18.40	18,45	18.58	18,47	18.46	17,54	18,48	18,50	18.44
	—	18,43	18,40	—	18,51	18,42	17,65	18,44	18,45	18.48
5.	26,7	27,25	27,23	27,32	27,44	27,24	26,28	27,31	27,26	27,26
	—	27,21	27,20	—	27.35	27,26	—	27,27	27.32	27,18
6.	37,8	38,50	38,47	38,60	38,66	38,60	37,38	38,46	38.57	38,65
	—	38,54	38,50	—	38.58	38,68	—	38,52	38.60	38,58

	Antimon					Wismuth					Baryum					Strontium					Calcium				
Alexander's Methode	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	25	50	100	150	200	25	50	100	200	400	12	25	50	100	200	25	50	100	150	200	25	50	100	150	200
	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	298	295	277	256	244	300	300	297	289	283	300	300	300	300	300
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	−6	−1,6	−6	−10	−15	0	0	−1	−3,6	−5,9	0	0	0	0	0
Koenig's Methode	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	25	50	100	200	400	25	50	100	200	400	12	25	50	100	200	25	50	100	200	400	25	50	100	200	400
	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	310	314	330	352	368	320	334	414	494	560	300	304	352	450	520
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+3,2	+4	+9	+14	+18	+6	+10	+33	+39	+46	0	+13	+14	+33	+42
Dichromat-Methode (Eisenoxydul-Titration)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	25	50	100	200	—	25	50	100	200	400	12	25	50	100	200	25	50	100	200	400	25	50	100	200	400
	313	342	351	405	—	310	323	349	421	563	320	337	371	402	481	306	311	323	342	356	303	305	313	328	351
	+4,1	+12	+14	+26	—	+2	+7	+13	+28	+46	+6,6	+10,9	+19	+25	+38	+1,8	+3,5	+7	+12	+16	+0,9	+1,6	+4,1	+8,2	+14
Ferrocyankalium-Methode	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	25	50	00	200	400	25	50	100	200	400	12	25	50	100	200	25	50	100	200	400	25	50	100	200	400
	300	300	300	300	300	300	301	304	305	306	301	302	305	306	306	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	0	0	0	0	0	0	+0,3	+1,3	+1,6	+1,8	+0,3	+0,6	+1,6	+1,8	+1,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Schlussfolgerungen.

Bei sorgfältiger Betrachtung vorstehender Tabellen erkennt man sofort, dass die Zahlen gut übereinstimmen bei den folgenden volumetrischen Methoden: Alexander's, Dichromat-, Koenig's und Ferrocyankalium-Methode, und dass diese vier besondere Beachtung verdienen.

Wenn man (nach der zweiten vorstehenden Tabelle) den Einfluss von Verunreinigungen in's Auge fasst, so zeigt sich, dass die Dichromatmethode am meisten versagt, wenn man nicht bei ihrer Ausführung sehr viel Zeit und Mühe zum Auswaschen der fremden Chromate anwendet, welche aber vielfach nur wenig löslich sind, so dass das Auswaschen sehr umständlich ist.

Der Vortheil von Koenig's Methode ist, dass kein fremder Indicator zugefügt werden muss, dieselbe ist auch ziemlich schnell ausführbar und gibt bei Gegenwart nicht zu grosser Mengen von Verunreinigungen gute Resultate; jedoch können bei manchen Erzen falsche Resultate erhalten werden.

Hingegen geben die Ferrocyankalium- und Alexander's Methode selbst bei Gegenwart recht beträchtlicher Mengen von Verunreinigungen sehr gute Resultate; beide haben nur den Nachtheil, dass man einen fremden Indicator zugeben und dafür Correction an der Ablesung beim Titriren machen muss. Die Zeit für Ausführung dieser beiden Methoden ist annähernd gleich, sie beträgt etwa eine Stunde, ist also kürzer als die für die anderen beiden Verfahren erforderliche Zeit.

Am Schluss dieser Arbeit kann ich wohl behaupten, dass die Ferrocyankalium-Methode wenigstens eine der besten »nassen« Methoden zur Bleibestimmung ist, sowohl hinsichtlich der Schnelligkeit in der Ausführung, als auch der Genauigkeit der erhaltenen Resultate. Sie hat sogar noch den Vorzug vor Alexander's Verfahren, dass Verunreinigungen einen weniger störenden Einfluss ausüben.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Edmund H. Miller unternommen und unter seiner Leitung und Aufsicht ausgeführt. Ich benutze diese Gelegenheit, dem genannten Herrn für seinen Rath und seine gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchungen bestens zu danken.

Quantitatives chemisches Laboratorium, Havemeyer Hall, Columbia University. Juni 1902.

Eine neue gravimetrische und gasometrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia nach der Molybdänmethode.

Von

E. Riegler.

Das Princip der Methode beruht auf der Thatsache, dass eine ammoniakalische Lösung von phosphormolybdänsaurem Ammonium durch Chlorbaryum derart gefällt wird, dass der betreffende Barytniederschlag sämmtliche Phosphorsäure wie auch sämmtliche Molybdänsäure enthält, und demnach das Gewicht desselben der Menge der Phosphorsäure proportional sein muss.

Dieser die Phosphorsäure enthaltende Barytniederschlag ist in Wasser ganz unlöslich; er lässt sich demnach gründlich waschen, trocknen und wägen. Was die Zusammensetzung desselben anbelangt, so enthält er 1,75 % Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5); die Baryummenge beträgt 45,5 %.

Es folgt hieraus, dass zur Fällung eines Molecüls P_2O_5 aus einer ammoniakalischen Ammoniumphosphomolybdatlösung 27 Atome Baryum erforderlich sind, und dass dem entsprechenden Barytniederschlag die empirische Formel $Ba_{27}(MoO_4)_{24}P_2O_8 + 24H_2O$ zukommt.

Der Umstand, dass selbst sehr kleine Mengen Phosphorsäure einen verhältnissmässig enorm grossen Barytniederschlag geben, bedingt, dass solche quantitativ bestimmt werden können. Mitunter kann man schon einige Zehntelmilligramme P_2O_5 genau bestimmen. Ja es ist sogar vortheilhaft, dass die zur Bestimmung gelangende Menge P_2O_5 nicht mehr als 0,04—0,05 *g* beträgt, da sonst der resultirende Barytniederschlag zu voluminös ausfallen würde. Die zur Fällung der Phosphorsäure von uns benutzte Molybdänlösung wird dargestellt, indem man 50 *g* Ammoniummolybdat in 200 *cc* 10procentiger Ammonlösung auflöst; diese Lösung wird in kleinen Portionen in 750 *cc* Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,2) eingegossen, und zwar so, dass man nach jeder eingegossenen Portion die Mischung umschüttelt.

Das Verfahren ist folgendes: Die Phosphate enthaltende Flüssigkeit, (deren Volum etwa 40—50 *cc* betragen und die höchstens 0,05 *g* P_2O_5 enthalten soll) wird in einen 200 *cc* fassenden Erlenmeyerkolben gebracht und mit 5 *cc* Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,2) versetzt. Man erhitzt auf einem Drahtnetze bis zum Sieden, entfernt den Kolben

von der Flamme und fügt sofort 50 *cc* Molybdänlösung hinzu[1]; man lässt die Mischung etwa 2 Minuten ruhig stehen, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt etwa 2 Minuten kräftig und lässt sodann bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen. Während des Stehens soll die Mischung noch einmal geschüttelt werden.

Nach 2stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein kleines Filterchen (9 *cm* Durchmesser, Schleicher und Schüll No. 589) abfiltrirt, der Kolben, in welchem die letzten an der Wand sitzenden Reste des Niederschlags gelassen wurden, wie auch der Niederschlag auf dem Filter mit einer 20procentigen Ammoniumnitratlösung gewaschen.[2])

Man spritzt den Niederschlag vom Filter mittelst Spritzflasche in einen 100 *cc* fassenden Erlenmeyerkolben, löst die noch am Filter anhaftenden Theile mit 10procentiger Ammoniaklösung, welche man tropfenweise darüber giesst (etwa 5 *cc* genügen), und wäscht schliesslich das Filterchen mit etwa 30 *cc* Wasser aus.

Das Volumen der nun im Kolben befindlichen Lösung soll etwa 60—70 *cc* ausmachen.

In diese Lösung giesst man etwa 20—25 *cc* einer 10procentigen Chorbaryumlösung[3]), verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstöpsel, mischt (ohne heftig zu schütteln) und stellt ruhig hin. Der entstehende Barytniederschlag setzt sich sehr rasch ab.

Nun aber muss man sich überzeugen, dass die angewandte (in den 20—25 *cc* enthaltene) Chlorbaryummenge eine genügende war.

Zu diesem Zwecke gibt man mittelst eines Glasstabes 2—3 Tropfen von der über dem Niederschlage befindlichen Lösung in ein Uhrglas und fügt 2 Tropfen Kaliumchromatlösung (10 procentig) hinzu; entsteht im Augenblicke des Zusammentreffens ein deutlicher weissgelblicher Niederschlag (nicht nur eine leichte Trübung), so ist Chlorbaryum im Ueberschuss vorhanden; entsteht aber kein Niederschlag, so fügt man noch einige Cubikcentimeter Chlorbaryumlösung hinzu.

Der Niederschlag (der Einfachheit halber Barytniederschlag genannt) wird auf einem vorher bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter-

---

[1]) Unter solchen Verhältnissen nimmt die Temperatur der Mischung etwa 60° an und eine Ausscheidung von Molybdänsäure nach 2stündigem Stehen habe ich niemals beobachtet; 50 *cc* Molybdänlösung genügen, um selbst 0,05 *g* P_2O_5 zu fällen.

[2]) Man braucht zu diesem Zwecke etwa 50 *cc* dieser Ammoniumnitratlösung, welche bestimmt ist, den Ueberchuss an Molybdänlösung vollständig zu entfernen.

[3]) 1 *cc* einer 10procentigen Chlorbaryumlösung fällt etwa 2 *mg* P_2O_5.

chen (9 *cm* Durchmesser) gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Die Differenz dieser beiden Wägungen, multiplicirt mit dem Factor 0,0175, ergibt als Product die Menge Phosphorsäure, ausgedrückt als P_2O_5, in Grammen.

Um die Methode zu prüfen, habe ich mir eine Dinatriumphosphatlösung hergestellt, welche in 1 *cc* 2 *mg* P_2O_5 enthielt. Die gefundenen Gewichte der Barytniederschläge, wie auch die daraus berechneten Mengen P_2O_5 habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, stimmen die Resultate gut überein.

Angewandte Menge P_2O_5	Gewicht des Barytniederschlags	Berechnete Menge P_2O_5	Differenz zwischen der angewandten und gefundenen Menge P_2O_5
g	*g*	*g*	*g*
0,0100	0,5661	0,0099	— 0,0001
0,0200	0,1380	0,01991	— 0,00009
0,0300	1,7130	0,02997	— 0,00003
0,0400	2,2807	0,0399	— 0,0001
0,0500	2,8551	0,04996	— 0,00004

II. Gasometrische Methode.

Die Methode beruht auf der vollständigen Fällung einer ammoniakalischen Lösung von Phosphoammoniummolybdat mittelst eines Ueberschusses einer bestimmten Menge titrirter Chlorbaryumlösung und Bestimmung des Ueberschusses auf gasometrischem Wege nach folgendem Princip:

1. Behandelt man Chlorbaryumlösung mit Jodsäure, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure und ein Niederschlag von Baryumjodat:

$$BaCl_2 + 2HJO_3 = 2HCl + Ba(JO_3)_2.$$

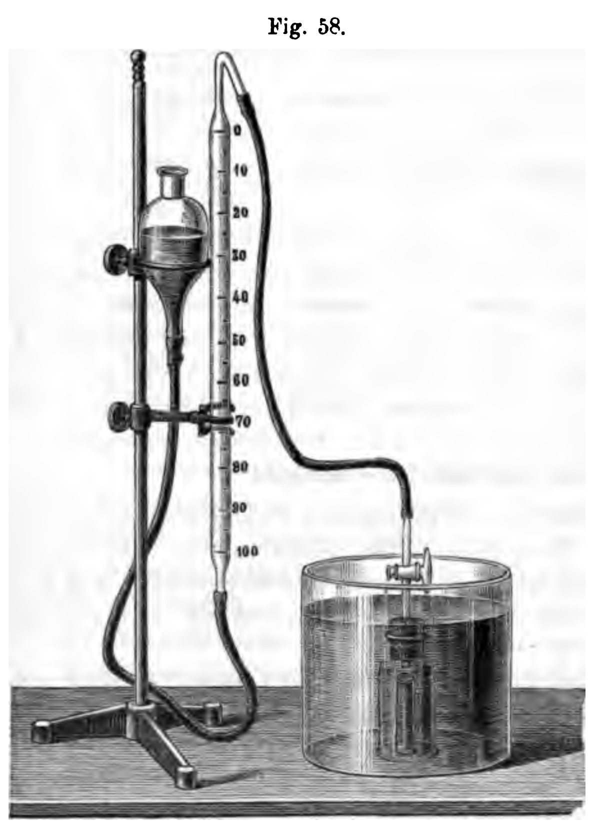
2. Baryumjodat, mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht, entwickelt Stickstoff:

$$Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 6N.$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmessröhre aufgesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden

Chlorbaryums berechnen. Die Lösung von Chlorbaryum, welche zur Fällung der ammoniakalischen Lösung von Phosphomolybdat dienen soll, wird dargestellt, indem man 46,4585 *g* reines krystallisirtes Baryumchlorid in einem mit Marke versehenem Literkolben in 1000 *cc* Wasser auflöst. Es lässt sich sehr leicht berechnen, dass 1 *cc* dieser Lösung genau 1 *mg* P_2O_5 entspricht. Berücksichtigen wir nun, dass nach obigen Gleichungen 6 Atome Stickstoff einem Molecül Chlorbaryum entsprechen, ferner, dass zur Bildung des Barytniederschlags, welcher die Phosphorsäure enthält, für ein Molecül P_2O_5 27 Atome Baryum erforderlich sind, so ergibt eine einfache Rechnung, dass 1 *cc* Stickstoff (bei 0° und 760 *mm* Druck) 0,08 *mg* P_2O_5 entspricht.[1])

Fig. 58.



Der zur Ausführung der Methode erforderliche Apparat, welchen ich bei Paul Altmann in Berlin anfertigen liess, und welcher daselbst zu haben ist, wird durch Figur 58 veranschaulicht. Er umfasst:

1. Ein Entwickelungsgefäss, welches genau mit demjenigen des Knop-Wagner'schen

[1]) Ganz genau entspricht 1 *cc* Stickstoff (bei 0° und 760 *mm* Druck) 0,0783 *mg* P_2O_5.

Azotometers übereinstimmt. Es besteht aus einem etwa 200 *cc* fassenden Glasgefäss, auf dessen Boden in der Mitte ein 20 *cc* fassendes Cylinderchen festgeschmolzen ist.

2. Die zum Auffangen des Stickstoffs bestimmte Gasmessröhre. Sie besteht aus einem 100 *cc* fassenden (in $^1/_5$ *cc* getheilten) Messrohr; dasselbe ist am unteren Ende durch einen Kautschukschlauch mit einer Niveaukugel, die an dem Stativ verstell- und fixirbar befestigt ist, verbunden. In diese Niveaukugel bringt man ungefähr zur Hälfte ihres Volumens Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, um Pilzwucherungen zu verhindern. Das obere Ende des Messrohrs wird ebenfalls durch einen Kautschukschlauch mit dem Entwickelungsgefäss in Verbindung gebracht.

3. Ein Kühlgefäss, etwa 4 *l* Wasser fassend. Die zur Bestimmung gelangende Menge Phosphorsäure soll zweckmässig nicht mehr als 0,020—0,025 *g* P_2O_5, und das Volumen der betreffenden Lösung etwa 40 *cc* betragen. Man bringt dieselbe in einen Erlenmeyerkolben von 200 *cc*, säuert mit etwa 5 *cc* Salpetersäure an und erhitzt auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Sieden; in diesem Augenblicke entfernt man den Erlenmeyerkolben von der Flamme und giesst in die Mitte der heissen Flüssigkeit etwa 25 *cc* Molybdänlösung, wartet 1—2 Minuten ab, verschliesst mit einem gut passendem Kautschukstopfen, schüttelt etwa 2 Minuten ordentlich durch und lässt etwa 2 Stunden ruhig stehen; eine halbe Stunde nach dem ersten Schütteln ist es vortheilhaft, noch einmal 1 Minute zu schütteln.

Nach Ablauf von etwa 2 Stunden wird der gelbe aus Ammoniumphosphomolybdat bestehende Niederschlag auf einem kleinen Filterchen (9 *cm* Durchmesser, Schleicher und Schüll No. 589) gesammelt. Die letzten Reste des Niederschlags werden mittelst einer 20 procentigen Ammoniumnitratlösung aus dem Kolben auf das Filterchen gebracht und mit dieser Lösung wird auch der auf dem Filterchen befindliche Niederschlag gewaschen.[1]) (Man verbraucht dafür etwa 50 *cc* dieser Lösung). Man durchsticht nun das Filterchen mit einem Platindraht und spritzt den Niederschlag in ein etwa 75 *cc* fassendes Erlenmeyerkölbchen (mittelst Spritzflasche), löst die noch am Filter anhaftenden Theilchen mit 10 procentiger Ammoniaklösung, welche man (aus einem Tropfglase) tropfenweise darüber giesst (etwa 5 *cc* dürften genügen) und

[1]) Diese Ammoniumnitratlösung ist bestimmt, den Ueberschuss an Molybdänlösung zu entfernen ohne das Ammoniumphosphomolybdat zu lösen.

wäscht schliesslich das Filterchen mit etwa 25—30 *cc* Wasser. Das Volumen der nun im Kölbchen befindlichen Lösung soll etwa 40 *cc* ausmachen.

Man gibt (mittelst Pipette) genau 5 *cc* unserer titrirten Chlorbaryumlösung (46,4585 $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1000 *cc* Wasser) in das Kölbchen, verschliesst es mit einem Gummistopfen, schüttelt leise und lässt ruhig stehen. Der Niederschlag setzt sich sehr rasch ab.

Um zu wissen, ob Chlorbaryum im Ueberschusse[1]) vorhanden ist, gibt man (mittelst Glasstabs) 2—3 Tropfen von der klaren Lösung auf ein Uhrglas und fügt 2 Tropfen einer 10 procentigen Kaliumchromatlösung hinzu; entsteht im Augenblicke des Zusammentreffens ein deutlicher Niederschlag, so ist Chlorbaryum im Ueberschusse vorhanden; entsteht kein Niederschlag, so gibt man in das Kölbchen abermals 5 *cc* Chlorbaryumlösung, verkorkt, schüttelt, lässt absetzen und prüft, wie oben beschrieben wurde, ob jetzt schon Chlorbaryum im Ueberschuss vorhanden ist; man verfährt so weiter, bis dieser Fall eintritt, und notirt die Zahl der Cubikcentimeter Chlorbaryumlösung, welche dazu verwendet wurde: dieselbe wird natürlich 5 oder 2×5, 3×5 und so weiter sein.

Nachdem der Barytniederschlag sich abgesetzt hat, wird er auf ein kleines Filterchen gebracht und mit etwa 30 *cc* Wasser gewaschen; Filtrat und Waschwasser, welche zusammen etwa 100 *cc* betragen sollen, werden in einem 150 *cc* fassenden Kölbchen aufgefangen, in welches vorher etwa 10 *cc* einer 5 procentigen Jodsäurelösung gebracht wurden: man schüttelt ordentlich und lässt $^1/_4$ Stunde stehen.

Der Niederschlag aus $Ba(JO_3)_2$ bestehend, wird auf einem kleinen (9 *cm* Durchmesser) Filterchen gesammelt und mit Wasser so lange gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser etwa 150 *cc* ausmachen: man nimmt nun das Filterchen sammt Niederschlag vorsichtig aus dem Trichter, rollt es ein wenig zusammen und gibt es in das innere Gefässchen des Entwickelungsgefässes; in die äussere Abtheilung lässt man vorsichtig etwa 40 *cc* einer 2 procentigen Hydrazinsulfatlösung[2]) einfliessen.

---

[1]) Der Ueberschuss an Chlorbaryum soll nicht mehr als 5 *cc* betragen, weil sonst das entsprechende Volum Stickstoff zu gross wäre und in dem Gasmessrohr keinen Platz finden würde.

[2]) Diese wird dargestellt, in dem man 10 *g* Hydrazinsulfat in einem Becherglas mit 200 *cc* Wasser bis zur Auflösung kocht und mit Wasser bis auf 500 *cc* auffüllt.

Das Entwickelungsgefäss wird mit einem passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und in das Kühlgefäss [1]) so tief eingesenkt, dass der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird.

Durch den Kautschukstopfen, welcher das Entwickelungsgefäss verschliesst, geht eine mit einem Glashahne versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der graduirten Messröhre in Verbindung steht.

Der Glashahn wird entfernt und durch Verstellung der Niveaukugel und der Messröhre der Wasserspiegel [2]) in beiden auf dieselbe Höhe gebracht. Nach Ablauf von 10 Minuten wird der Glashahn an seiner Stelle fest eingesetzt und geöffnet, so dass das Entwickelungsgefäss mit der Gasmessröhre communicirt.

Man nimmt nun das Entwickelungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, schüttelt es kräftig etwa 1 Minute durch, wartet einige Minuten ab, schüttelt wieder $^1/_2$ Minute und wiederholt dieses Verfahren, bis der im Anfang durch ausgeschiedenes Jod gelb erscheinende Inhalt des Entwickelungsgefässes farblos wird.

In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, sinkt der Wasserspiegel in der Gasmessröhre; durch Senken der Niveaukugel wird der Wasserspiegel in derselben mit demjenigen in der Gasmessröhre in gleiche Höhe gebracht. Man stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlgefäss, wartet 15 Minuten und stellt das Wasserniveau definitiv in gleiche Höhe; man liest die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur und den Barometerstand ab. Das entwickelte Volumen Stickstoff wird auf das Normalvolumen (bei 0^0 und 760 *mm*) reducirt und mit dem Factor 0,08 multiplicirt [3]); das Product ergibt die entsprechende Menge P_2O_5 in Milligrammen. Nun ist aber das Baryumjodat in Wasser nicht absolut unlöslich, und demnach entgeht die gelöste Menge der Einwirkung des Hydrazinsulfats. Um diesen Fehler zu vermeiden, muss man zu dem oben gefundenen Producte den betreffenden Correctionswerth, welcher (für 150 *cc* Filtrat und Waschwasser) 0,4 *mg* beträgt, hinzufügen.

Es ist nun einleuchtend, dass der so gefundene Werth diejenige Menge Phosphorsäure (P_2O_5) in Milligrammen ausdrückt, welche dem

[1]) Das Kühlgefäss ist mit 4 Liter Wasser von Zimmertemperatur gefüllt.

[2]) Man stellt immer den unteren Meniscus des Wasserspiegels in der Gasmessröhre auf den Nullpunkt.

[3]) Genau 0,0783.

Ueberschusse an Chlorbaryum entspricht, und welche man demnach von der zur Fällung genommenen Anzahl Cubikcentimeter unserer titrirten Chlorbaryumlösung abziehen muss, um die Menge Phosphorsäure (P_2O_5) zu erhalten, welche zur Bestimmung gelangte.

Bezeichnen wir demnach mit N die Anzahl der Cubikcentimeter unserer Chlorbaryumlösung, welche zur Fällung angewandt wurden, mit V_0 das auf 0^0 und 760 *mm* Druck reducirte Volumen Stickstoff, so lautet die Berechnungsformel:

$$P_2O_5 = N - (V_0 \times 0{,}08 + 0{,}4) \; mg.$$

Zur Erleichterung der Reduction des Gasvolumens auf 0^0 und 760 *mm* Druck dient nebenstehende Tabelle. Man hat nur das direct abgelesene Stickstoffvolumen mit dem der Versuchstemperatur und dem herrschenden Barometerstande entsprechenden Factor zu multipliciren, um als Product das auf 0^0 und 760 *mm* Druck reducirte Volumen (V_0) zu erhalten, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0^0 wie auch die Tension des Wasserdampfes berücksichtigt wurde.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle werden sowohl Barometerstand wie auch Temperatur abgerundet, das heisst Werthe unter $^1/_2$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $^1/_2$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

Interessant ist es, dass man diese beiden Methoden, die früher beschriebene gravimetrische wie auch die gasometrische mit einander combiniren kann, so dass dieselben sich gewissermaassen controliren.

Zu diesem Zwecke wird die ammoniakalische Ammoniumphosphomolybdatlösung mit einem bekannten Volumen unserer titrirten Chlorbaryumlösung versetzt, der Ueberschuss, wie früher beschrieben, gasometrisch bestimmt, und daraus die Phosphorsäuremenge berechnet. Andererseits wird der Barytniederschlag auf einem bei 100^0 C. getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt, nach dem Waschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction abermals getrocknet (bei 100^0) und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen, multiplicirt mit 0,0175, gibt als Product die Menge P_2O_5 in Grammen, welche mit der auf gasometrischem Wege gefundenen übereinstimmen muss.

	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
730	8925	8883	8840	8796	8752	8709	8664	8619	8574	8528
731	8938	8895	8852	8809	8765	8721	8676	8631	8586	8540
732	8950	8907	8864	8821	8777	8733	8688	8643	8598	8552
733	8963	8920	8877	8833	8789	8745	8700	8655	8610	8564
734	8975	8932	8889	8846	8801	8757	8713	8666	8622	8576
735	8988	8944	8901	8858	8814	8770	8725	8680	8634	8588
736	9000	8957	8914	8870	8826	8782	8737	8692	8646	8600
737	9012	8970	8926	8882	8838	8794	8749	8704	8658	8612
738	9025	8982	8938	8895	8850	8806	8761	8716	8670	8624
739	9037	8994	8951	8907	8863	8818	8773	8728	8682	8636
740	9050	9007	8963	8919	8875	8831	8786	8740	8694	8648
741	9062	9019	8976	8932	8887	8843	8798	8753	8707	8660
742	9075	9032	8988	8944	8889	8855	8810	8765	8719	8672
743	9087	9044	9000	8956	8912	8867	8822	8777	8731	8684
744	9100	9056	9013	8969	8924	8880	8834	8789	8743	8696
745	9112	9069	9025	8981	8936	8892	8847	8801	8755	8708
746	9125	9081	9037	8993	8948	8904	8859	8813	8767	8721
747	9137	9093	9050	9005	8961	8916	8871	8825	8779	8733
748	9149	9106	9062	9018	8973	8928	8883	8838	8791	8745
749	9162	9118	9074	9030	8985	8941	8895	8850	8803	8757
750	9174	9131	9087	9042	8998	8953	8907	8862	8815	8769
751	9187	9143	9099	9055	9010	8965	8920	8874	8828	8781
752	9199	9155	9111	9067	9022	8977	8932	8886	8840	8793
753	9212	9168	9124	9079	9034	8990	8944	8898	8852	8805
754	9224	9180	9136	9092	9047	9002	8956	8910	8864	8817
755	9237	9193	9148	9104	9059	9014	8968	8922	8876	8829
756	9249	9205	9161	9116	9071	9026	8980	8935	8888	8841
757	9261	9217	9173	9128	9083	9038	8993	8947	8900	8853
758	9274	9230	9185	9141	9096	9051	9005	8959	8912	8865
759	9286	9242	9198	9153	9108	9063	9017	8971	8924	8877
760	9299	9255	9210	9165	9120	9075	9029	8983	8936	8889
761	9311	9267	9223	9178	9132	9087	9041	8995	8948	8901
762	9324	9279	9235	9190	9145	9100	9054	9007	8961	8913
763	9336	9292	9247	9202	9157	9112	9066	9019	8973	8925
764	9349	9304	9260	9215	9169	9124	9078	9032	8985	8937
765	9361	9317	9272	9227	9181	9136	9090	9044	8997	8949
766	9373	9329	9284	9239	9194	9148	9102	9056	9009	8962
767	9386	9341	9297	9252	9206	9161	9114	9068	9021	8974
768	9398	9354	9309	9264	9218	9173	9127	9080	9033	8986
769	9410	9366	9322	9276	9230	9185	9139	9092	9045	8998
770	9423	9379	9334	9289	9243	9197	9151	9104	9057	9010

Als Controlversuch führe ich an: Eine ammoniakalische Lösung des aus 40 *cc* einer Phosphorsäurelösung erhaltenen Ammoniumphosphomolybdatniederschlags erforderte 10 *cc* unserer titrirten Chlorbaryumlösung bis zum Ueberschusse.

Dieser Ueberschuss lieferte bei 18° und 770 *mm* Druck 23,5 *cc* Stickstoff; zur Reduction dieses Volumens auf 0° und 760 *mm* Druck entnimmt man aus der Tabelle den Factor 0,9289, so dass $23{,}5 \times 0{,}9289 = 21{,}83$ *cc*. Es entspricht demnach der Ueberschuss an Chlorbaryum, ausgedrückt in P_2O_5.

$21{,}83 \times 0{,}08$	. . . .	= 1,746 *mg*
Correctionswerth	. . . . . .	= 0,4 «
		2,146 *mg*.

Folglich $10 - 2{,}146 = 7{,}85$ *mg* P_2O_5.

Andererseits wurde der entsprechende Barytniederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt und das Gewicht desselben zu 0,4475 *g* gefunden; folglich

$$0{,}4475 \times 0{,}0175 = 0{,}00783\ g = 7{,}83\ mg\ P_2O_5.$$

Es stimmen demnach die Resultate dieser beiden sich gegenseitig controlirenden Methoden überein.

Ein grosser Vortheil der gasometrischen Methode ist die Möglichkeit, sehr kleine Mengen Phosphorsäure, so zum Beispiel selbst 1—2 *mg*. genau zu bestimmen; ja selbst der aus so kleinen Mengen P_2O_5 resultirende Barytniederschlag ist genügend gross, um gewogen zu werden. und somit auch gravimetrisch bestimmbar.

Erwähnen will ich noch, dass das zu verwendende destillirte Wasser, die Ammoniaklösung wie auch die Chlorbaryumlösung möglichst kohlensäurefrei sein müssen.

III. Magnesiabestimmung (gravimetrisch).

Bekanntlich werden die Magnesiumverbindungen als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und da die Zusammensetzung dieses Körpers eine constante ist, kann man aus der Phosphorsäuremenge diejenige der Magnesia berechnen. Alles, was früher bezüglich der Bestimmung der Phosphorsäure gesagt wurde, findet auch hier seine Anwendung.

Das Verfahren ist sehr einfach: der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat wird auf ein Filter gebracht, mit ammoniakhaltigem

Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen und in einen 200 *cc* fassenden Erlenmeyerkolben gespritzt (wozu man 50 *cc* Wasser verwendet). Dann fügt man 5 *cc* concentrirte Salpetersäure hinzu, erhitzt auf einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden, versetzt die Mischung mit 50 *cc* unserer Molybdänlösung und verfährt weiter genau so wie bei der Phosphorsäurebestimmung. Wird nun das Gewicht des getrockneten Barytniederschlags mit dem Factor 0,0099 [1]) multiplicirt, so erhält man die entsprechende Menge Magnesia (Mg O).

Ich führe folgenden Versuch an: 0,0446 *g* ($MgSO_4 + 7 H_2O$) wurden in 100 *cc* Wasser gelöst und 25 *cc* dieser Lösung mit Chlorammonium, Ammoniak und Dinatriumphosphatlösung versetzt; mit dem nach einigen Stunden abfiltrirten Magnesiumammoniumphosphatniederschlag wurde das oben beschriebene Verfahren durchgeführt.

Der betreffende Barytniederschlag wog 1,8705 *g*; daraus berechnet sich die Magnesiamenge zu $1,8705 \times 0,0099 = 0,0185$ *g*, was mit der theoretisch berechneten, 0,0182 *g*, gut übereinstimmt.

Diese Methode ist besonders geeignet in Fällen, wo die Magnesiamengen sehr geringe sind. zum Beispiel im Wasser et cetera. Ja es ist sogar angezeigt, dass die Menge Magnesia, welche nach dieser Methode zu einer Bestimmung gelangt, nicht über 0,025—0,030 betrage, damit der Barytniederschlag nicht zu voluminös ausfalle.

IV. Gasometrische Bestimmung der Magnesia.

Das Princip und die Ausführung sind genau dieselben wie bei der gasometrischen Bestimmung der Phosphorsäure. Der Unterschied ist:

1. Die Chlorbaryumlösung, welche man sich darstellt indem man 81,7284 *g* ($BaCl_2 + 2 H_2O$) in einen Literkolben bringt und mit Wasser genau bis zur Marke auffüllt. 1 *cc* dieser Lösung entspricht genau 1 *mg* Magnesiumoxyd (MgO).

2. 1 *cc* Stickstoff (gemessen bei 0° und 760 *mm* Druck) entspricht genau 0,0445 *mg* MgO.

3. Der Correctionswerth beträgt hier 0,23 *mg*. Die Berechnungsformel ist demnach:

$$MgO = N - (V_0 \times 0,0445 + 0,23)\ mg,$$

in welcher N die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter obiger Chlor-

---

1) Der Factor 0,0099 berechnet sich leicht, denn 142 P_2O_5 entsprechen 80,87 Mg O, andererseits entsprechen 100 *g* unseres Barytniederschlags 1,75 *g* P_2O_5.

baryumlösung (81,7284 $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1000 *cc* Wasser), V_0 das auf 0° und 760 *mm* Druck reducirte Stickstoffvolumen bedeutet.

Ich will folgenden Versuch anführen. Aus 50 *cc* einer schwefelsaure Magnesia enthaltenden Lösung wurde dieselbe als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt; dieser Niederschlag wurde dann, wie früher beschrieben, in Ammoniumphosphomolybdat verwandelt. Die Lösung dieses Körpers in Ammoniak erforderte 20 *cc* titrirter Chlorbaryumlösung bis zum Ueberschusse (81,7284 $BaCl_2 + 2H_2O$ in 1000 *cc*). Die Menge Baryumjodat, welche aus dem Ueberschusse entstand, entwickelte aus Hydrazinsulfat, bei der Temperatur von 23° und 758 *mm* Druck, 82,4 *cc* Stickstoff. Dieses Volum auf 0° und 760 *mm* reducirt macht $0,8912 \times 82,4 = 73,4$ *cc* $= V_0$; daraus berechnet sich die Magnesiamenge $MgO = 20 - (73,4 \times 0,0445 + 0,23) = 16,5$ *mg*. Andererseits wurde der betreffende Barytniederschlag nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt und gewogen; die Differenz der beiden Wägungen = 1,6795 *g*, multiplicirt mit dem Factor 0,0099, gibt als Product 0,0166 *g* = 16,6 *mg* MgO, welche Menge mit der auf gasometrischem Wege gefundenen, 16,5 *mg*, gut übereinstimmt.

Nach der gewöhnlichen Methode (als Magnesiumpyrophosphat) wurde in 50 *cc* derselben Magnesialösung gefunden 0,0164 *g* MgO.

In Folge des verhältnissmässig enorm grossen Barytniederschlags, welcher nach dieser Methode entsteht, ist es zweckmässig, dass die zu einer Bestimmung gelangende Magnesiamenge nicht über 0,020 *g* beträgt.

Jassy, den 20. August 1902.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

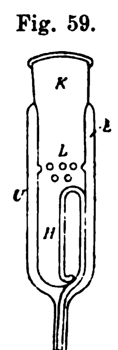
W. Schranz.

Extractionsapparate sind in grosser Zahl angegeben worden. Ich muss darauf verzichten, in nachstehender Besprechung überall die Aehnlichkeiten mit früher bereits besprochenen Apparaten hervorzuheben.

Eine von Kornauth vorgeschlagene Modification des Soxhlet'schen Apparates beschreibt Wilh. Bersch[1]).

Figur 59 gibt eine Abbildung des Apparates. Wie daraus ersichtlich, besteht derselbe aus einem etwa in der Mitte mehrfach durchlöcherten und mit Heberrohr versehenen inneren und dem damit verschmolzenen äusseren Cylinder.

Fig. 59.

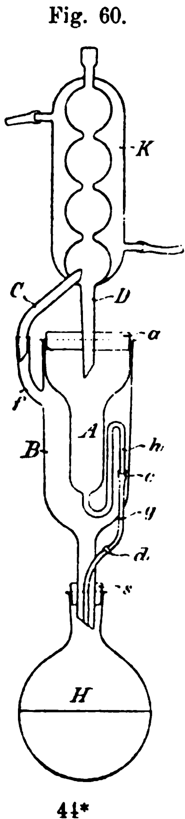


Das Extractionsgut kommt in den inneren Cylinder, die Dämpfe treten zwischen beiden Cylindern aufwärts, umspülen also den inneren und treten durch die Löcher in den Kühler.

Statt Papierhülsen empfiehlt Bersch solche aus Aluminium, als säurefeste Hülsen solche aus Porzellan, beide mit perforirtem Boden.

Einen mit dem eben besprochenen Apparat im Princip völlig übereinstimmenden hat auch A. Philips[2]) angegeben. Nur hat er eine birnförmige statt cylindrische Gestalt.

Fig. 60.



Christ. Kob und Co.[3]) beschreiben eine Modification des Soxhlet'schen Apparates, die wesentlich darin besteht, dass am Boden des weiten Extractionsrohres über der Einmündung des Heberröhrchens ein Glassieb eingeschmolzen ist.

Eine von Donner[4]) angegebene Form eines Extractors, die in Fig. 60 dargestellt ist, gestattet in einfacher Weise ein und dieselbe Substanz nach einander mit verschiedenen Extractionsmitteln auszuziehen und, wenn wünschenswerth, dazwischen zu trocknen.

Aus der Abbildung ist die Einrichtung ohne weiteres ersichtlich. Bei d ist ein kleiner Zwei-

---

[1]) Zeitschrift f. landwirthschaftliches Versuchswesen in Oesterr. 4, 30; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 5, 22.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 28, 1475.

[3]) Chemiker-Zeitung 25, 379.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 1088.

weghahn angebracht, der gestattet Proben der Extractionsflüssigkeit zu entnehmen, um sich zu überzeugen, ob sie noch etwas aus der Substanz aufnimmt.

Will man die in A befindliche Substanz trocknen, so bringt man in H Wasser und setzt den Kugelkühler so auf A, dass C durch die Oeffnung des Stopfens a geht, während D über einem kleinen untergestellten Gefässchen steht, in welchem etwa aus A ausgetriebene Extractionsflüssigkeit nach Condensation in K sich sammeln kann.

Ein Fettextractionsapparat, den Dr. Louise[1]) empfiehlt, unterscheidet sich vom Soxhlet'schen dadurch, dass etwa in der Mitte des Heberrohres ein Hahn angebracht ist, der geschlossen wird, wenn die Extraction beendet ist und der Aether den Extractionsraum gefüllt hat, so dass nur ein geringer Antheil des Aethers im Kölbchen bleibt.

H. Weller[2]) bemerkt zu dem eben beschriebenen Vorschlag, dass er bereits im Jahre 1890 den gleichen Apparat habe herstellen und dass er den Hahn später am unteren Theil des Heberrohres habe anbringen lassen, so dass die Zerbrechlichkeit dadurch verringert werde. Der modificirte Apparat ist in dem Preisverzeichniss der Herren Ehrhard und Metzger vom Jahre 1890 abgebildet.

Um zu vermeiden, dass beim Soxhlet'schen Extractionsapparat die Entleerung eine vollständige ist, hat C. Schweitzer[3]) an der oberen Biegung des Heberrohres eine Erweiterung angebracht, so dass nur immer so viel Aether abfliesst, als zufliesst.

Der Verfasser gibt damit gerade das Princip auf, welches dem Soxhlet'schen Apparate wesentlich zu Grunde liegt (W. S.).

Um eine grössere Anzahl Fettbestimmungen in Milch, Butter etc. ausführen zu können und um dadurch die weniger genaue volumetrische Bestimmung, welche sonst den Vorzug rascherer Ausführbarkeit besitzt, zu verdrängen, bedient sich Ch. L. Penny[4]) eines Apparates, dessen wesentlicher Theil aus einem cylindrischen Messinggefäss besteht, in das eine Rinne eingeschoben wird, die durch eine grössere Zahl runder, quer stehender Metallscheiben in viele kleine Räume getheilt ist. Jeder dieser Räume kann eine mit Sand oder Asbest in dünner Zinnschale eingedampfte Probe aufnehmen. Die Rinne wird durch eine zweite

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 160.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 580.
3) Pharm. Zeitung 1898, S. 389; durch Pharm. Centralhalle **39**, 740.
4) American chemical Journal **24**, 242.

Rinne bedeckt; dieselbe gestattet jedoch ein bequemes Eindringen der Extractionsflüssigkeit, zum Beispiel Aether oder Petroläther. Die Extractionsflüssigkeit wird durch einen Heber automatisch in ein grösseres Siedegefäss abgeführt.

Die Fettbestimmungen werden durch Differenzwägungen ausgeführt, man hat also die eingedampfte Probe zuerst nach vollkommenem Trocknen, dann später nach der Extraction zu wiegen. Auf eine nähere Beschreibung des Kühlers und des Siedegefässes kann ich nicht eingehen. Ich verweise daher hinsichtlich dieser Punkte auf das Original.

Fig. 61.

Ed. van Melckebeke[1]) beschreibt die in Fig. 61 dargestellte Extractionsvorrichtung. Ein cylindrisches, unten stark verjüngtes Glasrohr ist oben mit einer Kühlschlange versehen und unten auf den Siedekolben aufgesetzt. Der untere Theil des cylindrischen Rohres ist mit einer Lederscheibe und einer Filzscheibe abgeschlossen, welche von einem mit dem Ablaufrohre verschmolzenen Glasröhrchen A durchsetzt sind. Ueber diesem ist ein in die Filzscheibe C fest eingesetztes weiteres Glasrohr B angebracht, das oben hakenförmig umgebogen ist. Fig. 62 zeigt eine kleine Modification des unteren Theiles. Hier sind die Röhrchen A und B aus Metall. Oben sind sie mit einem nicht dicht aufsitzenden Dach D versehen.

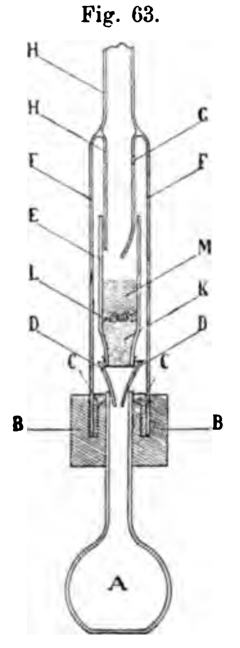
Fig. 62.

H. J. Wheeler und B. Hartwell[2]) empfehlen die in Fig. 63 (Seite 690) skizzirte Einrichtung. Dieselbe ist die Abänderung einer von Knorr[3]) angegebenen Vorrichtung, bei welcher der Siedekolben oben am Hals von einer Quecksilberrinne umgeben war, in die der Extractionsapparat eingesetzt wird.

A ist das Siedegefäss, B ein dessen Hals umgebender grosser Gummistopfen, welcher einen mit Quecksilber gefüllten Canal C ent-

[1]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes 13, No. 5; vom Verfasser eingesandt.
[2]) The Journal of the American chemical Society 23, 338.
[3]) Bull. 28. U. S. Dept. of Agriculture, Div. of Chemistry 1890, S. 96.

Fig. 63.



hält, in diesen ist das Mantelrohr des Extractors eingesetzt. D ist ein auf A aufgesetzter Trichter, E das zur Aufnahme der Substanz bestimmte, unten mit Filtrirpapier überbundene Extractionsrohr. Es ruht mit den Enden des das Filtrirpapier befestigenden Drahtes auf D. K ist die zu entfettende Substanz, L eine Schicht entfetteter Baumwolle, M condensirter Aether. H das untere Ende des Kühlers, in welchen die Dämpfe aus F durch ein seitliches Loch G gelangen.

W. Büttner[1]) hat den von ihm früher angegebenen Apparat[2]) in der Weise abgeändert. dass er das äussere Gefäss mit drei nach innen vorstehenden Narben versieht, auf denen der Einsatzcylinder ruht. Hierdurch wird der Mantelraum zwischen beiden Gefässen so weit, dass der längere Schenkel des Heberrohres nicht mehr gebogen zu sein braucht, sondern grade sein kann.

Eine von Barthé[3]) vorgeschlagene Form des Extractionsapparates unterscheidet sich von der üblichen Form des Tollens'schen[4]) Apparates nur dadurch, dass das innere, unten verjüngte Röhrchen, welches die Substanz aufnimmt, durch einen seitlich angebrachten Glasstab etwas schief in das äussere Mantelrohr gestellt wird.

W. Jerwitz[5]) gibt den in Fig. 64 dargestellten Apparat an, bei welchem alle Kork- und Kautschukverbindungen vermieden und nur Glasschliffe verwandt sind. Die Einrichtung und Benutzung ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich.

Einen von C. F. Parker[6]) beschriebenen Apparat, bei welchem das die zu extrahirende Substanz enthaltende Gefäss gleichfalls seitlich angeordnet ist, kann ich hier nur erwähnen.

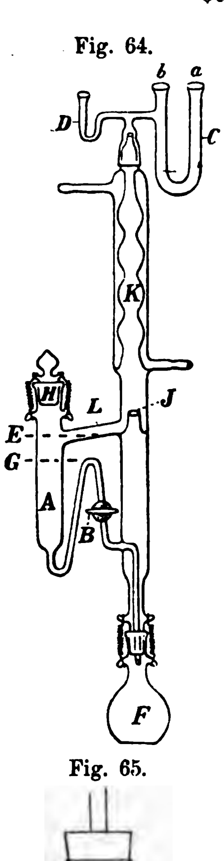
---

1) Pharm. Centralhalle **40**, 781.
2) Diese Zeitschrift **34**, 69.
3) Rép. de Pharm. 1897, S. 498; durch Pharm. Centralhalle **39**, 288.
4) Diese Zeitschrift **17**, 320.
5) Chemiker-Zeitung **25**. 437; Chem. News **83**, 229.
6) The Journal of the soc. of chem. industry **18**, 1117.

Das gleiche gilt von einem für präparative icht analytische) Zwecke bestimmten grösseren)parat von Gust. Christ[1]).

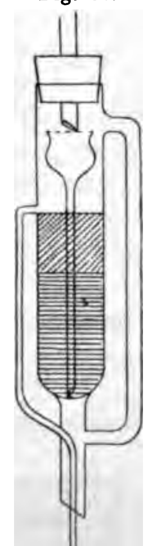
Unter dem Namen Universal-Multi-Extractor ıpfiehlt Ferdinand Kryz[2]) eine Combination ehrerer Extractoren mit einem Kühler, in ılchem sich die aus den einzelnen Kölbchen fsteigenden Dämpfe sämmtlich condensiren. ese Flüssigkeit vertheilt sich dann gleichissig in alle Extractoren.

Fig. 64.



Unter den zur Extraction von lüssigkeiten bestimmten Apparaten, den genannten Perforatoren, erwähne ich zunächst n von J. Katz[3]) angegebenen. Derselbe ist Fig. 65 dargestellt. Er ist ein modificirter)xhlet'scher Apparat, dessen Heberrohr durch ı Ablaufrohr ersetzt ist. Dasselbe ist etwa in lber Höhe des Extractors mit seinem oberen ıde verschmolzen, während es nach unten in r von Soxhlet angegebenen Art in den iteren Ansatz einmündet. In dem Extractor ht ein Trichterrohr, dessen unteres Ende bis m Boden reicht, so dass das vom Kühler ıtropfende Lösungsmittel in dem Extractor fzusteigen gezwungen wird und — nachdem eine gewisse Höhe über der zu extrahirenden üssigkeit erreicht hat — durch das Ablaufhr abfliesst.

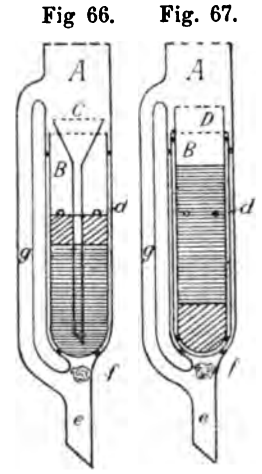
Fig. 65.



Zwei Extractionsapparate, die H. Göckel[4]) gegeben hat, sind in Figur 66 und 67 (Seite 692) gebildet; sie haben die Form des Soxhletıen Apparates ohne Heber und sind nach e

[1]) Chemiker-Zeitung **19**, 236.
[2]) Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 2.
[3]) Pharm. Zeitung **42**, 708; durch Chem. Centralıtt **68**, II, 1041.
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897. S. 683.

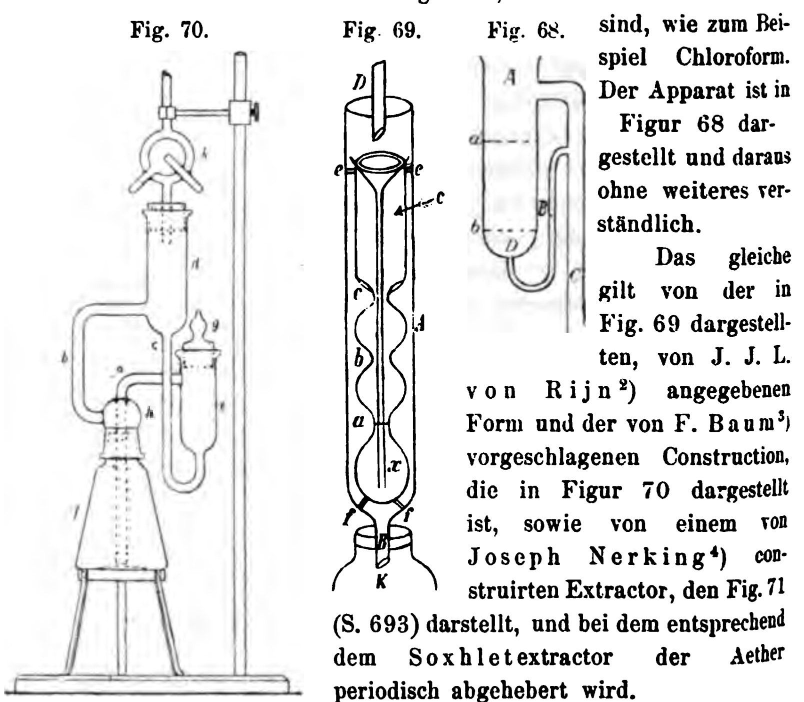
Fig 66. Fig. 67.



hin offen. Die cylindrischen Röhren B sind mit kleinen Oeffnungen d versehen und gestatten bei der Extraction von Flüssigkeiten den Ablauf des Lösungsmittels, sobald dasselbe sich in einer gewissen Menge angesammelt hat. In Figur 66 muss das Lösungsmittel durch den Trichter, um in der Flüssigkeit aufzusteigen, in Figur 67 ist statt des Trichters ein unten offenes Rohr D eingesetzt; diese Vorrichtung dient zur Extraction mit Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Beide Vorrichtungen können auch zur Extraction fester Stoffe benutzt werden.

R. Jabota[1]) beschreibt ebenfalls einen Extractionsapparat, und zwar zum Ausziehen mit solchen Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser

Fig. 70. Fig. 69. Fig. 68.



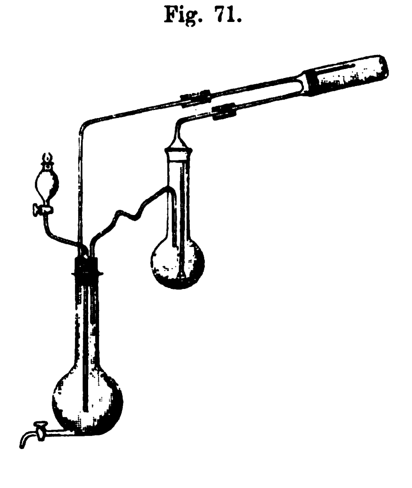
sind, wie zum Beispiel Chloroform. Der Apparat ist in Figur 68 dargestellt und daraus ohne weiteres verständlich.

Das gleiche gilt von der in Fig. 69 dargestellten, von J. J. L. von Rijn[2]) angegebenen Form und der von F. Baum[3]) vorgeschlagenen Construction, die in Figur 70 dargestellt ist, sowie von einem von Joseph Nerking[4]) construirten Extractor, den Fig. 71 (S. 693) darstellt, und bei dem entsprechend dem Soxhletextractor der Aether periodisch abgehebert wird.

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 50, 889.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 28, 2387.
3) Chemiker-Zeitung 28, 249.
4) Circular von Dr. H. Geisslers Nachf. Bonn.

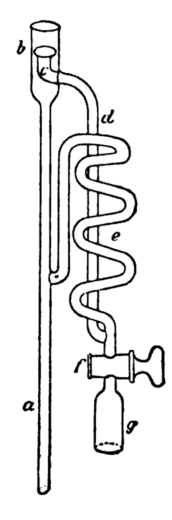
Ein von A. E. Taylor[1]) angegebener, von Max Kähler und Martini beschriebener Extractionsapparat für Flüssigkeiten hat ganz die Form eines Soxhletschen Extractors, nur dass der mit Schliffflächen eingesetzte Kühler mit seinem inneren Rohre bis auf den Boden des die Substanz aufnehmenden weiteren Theiles geht. Das äussere, die Aetherdämpfe emporführende Rohr steht durch ein seitlich in das innere Rohr des Kühlers mündendes Rohr mit diesem in Verbindung.

Fig. 71.



Einen Universalperforator zur Extraction von Flüssigkeiten beschreibt J. Gadamer[2]). Die Vorrichtung ist eine Abänderung des einfacheren Apparates, welchen van Ledden-Hülsebosch construirt hat, und unterscheidet sich von letzterem vortheilhaft dadurch, dass man als Extractionsmittel auch solche Flüssigkeiten verwenden kann, die specifisch schwerer als Wasser sind. Figur 72 zeigt den Apparat. Das schräg abgeschnittene Rohr a ist mit dem Siedekolben zu verbinden, Rohr b mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler. Die zu extrahirende Flüssigkeit (etwa 30—40 *cc*) werden bei geschlossenem Hahn f durch den Trichter in das Schlangenrohr eingefüllt, dessen toten Raum (das heisst die Strecke vom Hahnschlüssel bis zum Eintritt von d in e) man vorher mit Quecksilber ausgefüllt hat. Der siedende Aether condensirt sich im Kühler und fliesst in das Trichterrohr e. Sobald der hydrostatische Druck den der zu extrahirenden Flüssigkeit übertrifft, durchdringt der Aether die letztere, sammelt sich über derselben an und fliesst durch Rohr a in das Siedegefäss zurück. Die Verwendung des Schlangenrohres zwingt den Aether eine

Fig. 72.



[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 518.

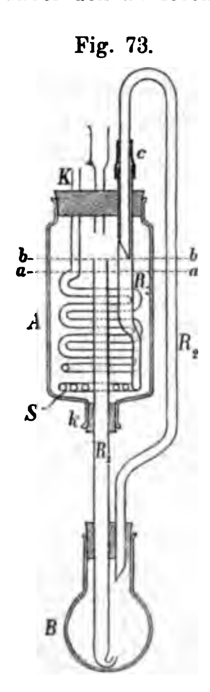
[2]) Archiv d. Pharmacie 237, 68.

möglichst grosse Flüssigkeitssäule zu durchdringen; die Geschwindigkeit des Aufsteigens wird durch die sanften Neigungen des Rohres verlangsamt, wodurch eine bessere und schnellere Extraction erzielt wird.

Bei Verwendung von solchen Extractionsflüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, dreht man den Apparat vollkommen um, öffnet Hahn f und verschliesst Rohr a durch einen Stopfen. Das erweiterte Rohr b wird mit dem Siedekolben verbunden, g dagegen mit dem Kühler.

Verwendet man nun zum Beispiel Chloroform, so giesst man von diesem so viel durch g, dass es in den Siedekolben abfliesst, gibt nun, zweckmässig durch einen dünnen langhalsigen Trichter, die zu extrahirende Flüssigkeit zu und beginnt zu destilliren. Die Chloroformdämpfe gehen durch d nach g und in den Kühler, alsdann fallen nach der Condensation die einzelnen Tropfen langsam durch die Flüssigkeit, dabei den zu lösenden Theil in sich aufnehmend.

Fig. 73.



Bei Emulsionen wird leicht etwas in den Kolben übergerissen, man übergiesst zur vollkommenen Trennung alsdann den Kolbeninhalt mit Wasser und extrahirt von Neuem.

C. Th. L. Hagemann[1]) hat den in Figur 73 abgebildeten Apparat zur selbstthätigen Extraction grösserer Flüssigkeitsmengen mit möglichst geringem Aufwand an Lösungsmitteln construirt. Das Kölbchen B dient zur Aufnahme des Lösungsmittels und wird auf einem Wasserbade erwärmt. Die Dämpfe gelangen durch R_2 in die vielfach perforirte Spirale R_3 und steigen als zahllose kleine Tröpfchen in der durch die Kühlschlange K kalt gehaltenen Flüssigkeit des Gefässes A auf und lagern sich über dieser. Sobald das Lösungsmittel, meistens Aether, eine bestimmte Höhe erreicht hat, hier zum Beispiel die Linie b . . . b, fliesst jede weiter hinzutretende Menge durch R nach B zurück. Für ein ruhiges, die Flüssigkeit nicht zu stark in Bewegung bringendes Extrahiren ist es unerlässlich, das Sieden des Aethers genau zu beobachten, weil sonst die Gefahr vorhanden ist, dass beide in A

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1975.

befindlichen Flüssigkeitsschichten sich nicht quantitativ trennen und eine Verunreinigung des Aethers in B herbeigeführt wird. Der Apparat lässt sich auch zum Extrahiren mit specifisch schwereren Flüssigkeiten, wie Chloroform, verwenden, indem man Spirale S in dem oberen Theil der Flüssigkeit und darüber einen Schlangenkühler anbringt. Ueber R schiebt man ein weiteres, beiderseits offenes Rohr und giesst ausserdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extractionsmittel auf den Boden des Gefässes A.

Einen anderen, gleichfalls zum Extrahiren von Flüssigkeiten (bis zu 300 *cc*) dienenden Apparat, beschreibt C. A. Neufeld[1]). Die Vorrichtung besteht aus einem inneren und äusseren Gefäss. Letzteres ist unten verjüngt und mit dem Siedekolben, oben durch seine weite Oeffnung und Stopfen mit dem Kühler verbunden. Das innere Gefäss ist durch einen Stopfen mit Trichterrohr verschlossen; dieses besitzt an seinem unteren, beinahe zum Boden reichenden Ende eine kugelige Erweiterung mit vielen feinen Oeffnungen, durch welche das Lösungsmittel hindurch fliesst, in der zu extrahirenden Flüssigkeit aufsteigt und dann durch ein ebenfalls im inneren Gefäss befindliches, mit dem Boden desselben verschmolzenes Röhrchen in den Siedekolben zurück gelangt.

Fig. 74.



II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zum qualitativen Nachweis des Baryums, Strontiums und Calciums benutzt E. Dumesnil[2]) die verschiedene Löslichkeit der Erdalkalichromate in siedendem Wasser und in einer heissen, kalt gesättigten Chlorammoniumlösung.

Während Baryumchromat in siedendem Wasser und in heisser Chlorammoniumlösung nahezu unlöslich ist, wird Strontiumchromat von etwa 4000 Theilen siedendem Wasser gelöst und von einer heissen Chlorammoniumlösung unter Bildung von Strontiumchlorid und Ammoniumchromat leicht aufgenommen. Durch Dissociation des Chlorammoniums

[1]) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 15.

[2]) Annales de Chimie et de Physique (7. sér.) **20**, 125.

wird zugleich etwas Salzsäure gebildet, welche weiter eine theilweise Umwandlung des neutralen Ammoniumchromats in Bichromat veranlasst. 100 *cc* Chlorammoniumlösung lösen etwa 1 *g* Strontiumchromat. Calciumchromat verhält sich gegen kochende Chlorammoniumlösung wie Strontiumchromat, was jedoch hier kein Interesse bietet.

Bei Anwendung der Methode versetzt man die neutrale Lösung der Erdalkalichloride mit einem geringen Ueberschuss einer 10 procentigen, neutralen Kaliumchromatlösung und erhitzt zum Kochen. Hierbei wird das Baryum vollständig, das Strontium zum grössten Theil und nur sehr wenig Calcium gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und in einer Porzellanschale mit etwa 30 *cc* einer kalt gesättigten Chlorammoniumlösung zum Kochen erhitzt, nachdem man die letztere zuvor benutzt hat, um die Wandungen des Fällungsgefässes von dem anhaftenden Niederschlag zu befreien. Man filtrirt und erhält eine vollkommen klare Lösung, welche das gesammte Strontium und die kleine mit gefallene Menge Calcium enthält, während das Baryum bis auf eine geringe Spur ungelöst zurückbleibt. Zu der kochenden Lösung fügt man alsdann Natriumcarbonat und filtrirt. Der abfiltrirte Niederschlag enthält, neben Spuren von Baryumcarbonat, Strontium- und Calciumcarbonat. Nach einmaligem Auswaschen mit Wasser löst man den Niederschlag in 20 *cc* 10 procentiger Essigsäure und versetzt 4 *cc* der Lösung in einem Reagenscylinder mit 1 *cc* Ammoniak und 2 *cc* einer gesättigten Calciumchromatlösung, worauf man den oberen Theil der Flüssigkeit zum Sieden bringt. Bei Abwesenheit von Strontium bleibt die Lösung klar, da die Menge des vorhandenen Baryums zu gering ist, um als Chromat gefällt zu werden, und ebensowenig eine Abscheidung von Calciumchromat stattfinden kann. Ist dagegen Strontium vorhanden, so wird sich dasselbe, je nach der Menge, als krystallinischer Niederschlag oder als Trübung zu erkennen geben.

Dieses Verfahren gestattet den Nachweis des Strontiums in einem Gemenge von 10 Theilen Baryumchlorid, 1 Theil Strontiumchlorid und 10 Theilen Calciumchlorid in 600—700 Theilen Wasser. Dumesnil empfiehlt die Verwendung einer Lösung von Calciumchromat an Stelle von Calciumsulfat, da bei Anwendung des letzteren das in Spuren vorhandene Baryum eine Trübung durch abgeschiedenes Baryumsulfat veranlasst, welche zu Täuschungen führen kann.

Um in einer Lösung die drei Erdalkalimetalle neben einander nachzuweisen, wird man zunächst auf Baryum prüfen, indem man einen

ɜinen Theil mit Strontiumchromatlösung versetzt. Ergibt sich hierbei ine Abscheidung, so prüft man einen zweiten Theil auf Strontium .t gesättigter Calciumchromatlösung. Bei Gegenwart von Baryum wird ın die Prüfung auf Strontium nach obiger Methode vornehmen.

Zum Nachweis des Calciums kann man die Flüssigkeit mit einer ısung von Strontiumoxalat in 20 procentiger Essigsäure prüfen. Diese ısung fällt Baryumlösungen nicht, sie gibt dagegen selbst mit sehr rdünnten Calciumlösungen eine deutliche Fällung.

Zur Bestimmung des Zinks wird von W. Herz[1]) eine neue ɜthode mitgetheilt, welche darauf beruht, dass Zinksalzlösungen durch methylamin unter Abscheidung von Zinkhydroxyd quantitativ gefällt ɹrden. Auch Methylamin bewirkt in Zinklösungen eine Fällung; das geschiedene Hydroxyd löst sich jedoch in Folge Bildung complexer ɹrbindungen in einem Ueberschusse von Methylamin, sodass die Verɹndung des letzteren als Fällungsmittel für Zink ausgeschlossen ist.

Die Ausführung einer Bestimmung geschieht in folgender Weise: ıs in Wasser gelöste Zinksalz wird mit wässriger Dimethylaminlösung . Ueberschuss versetzt und zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen. ı empfiehlt sich keinen zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden oder denselben durch Erhitzen zu entfernen, da sonst leicht ʌvas zu niedrige Zahlen erhalten werden. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird der ederschlag sorgfältig vom Filter gebracht, das Filter verascht und lterasche sammt Niederschlag kurze Zeit über dem Teclu-Brenner glüht.

Der Verfasser erhielt bei reinem Zinkvitriol unter sich und mit m theoretischen Gehalt gut übereinstimmende Zahlen. Die Methode scheint wesentlich einfacher und vortheilhafter als die Fällung des nks mit Schwefelwasserstoff oder kohlensaurem Natron. Der hohe eis des Dimethylamins, welcher der grösseren Anwendbarkeit der ɜthode vielleicht entgegensteht, kommt nicht sonderlich in Betracht, il das Amin nach dem Filtriren des Niederschlags aus dem Filtrate rch Destillation mit Natronlauge wiedergewonnen werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums wurde die vorhende Methode von W. Herz und K. Drucker[2]) benutzt. Eine

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 90.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 347.

wässrige Lösung von Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat wurde mit einer wässrigen Lösung von Dimethylamin in der Kälte versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden und mehrfachem Decantiren wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit dimethylaminhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, sammt dem Filter verascht und über dem Teclu-Brenner geglüht. In dieser Weise erhielten die Verfasser befriedigende Resultate.

In der vom Magnesiumhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kaliumsulfat leicht durch Eindampfen und Glühen bestimmt werden.

Eine Schwierigkeit bietet die Methode insofern, als das Auswaschen des Magnesiumniederschlags auf dem Filter nicht sehr schnell von statten geht.

Die Verfasser machten weiter den Versuch, das Magnesium mit freiem Guanidin zu fällen. Dasselbe kann leicht aus dem Carbonat durch Zusatz von Barythydrat gewonnen werden, wobei man darauf zu achten hat, dass weniger Baryumhydroxyd zur Verwendung gelangt, als dem Carbonat entspricht, so dass die Lösung etwas überschüssiges Guanidincarbonat, aber keinen Baryt enthält. Diese Lösung wird in der Kälte zu einer Magnesiumsalzlösung gefügt, und das ausgefällte Magnesiumhydroxyd wie oben bestimmt. Auch bei dieser Fällung gelangten die Verfasser zu günstigen Resultaten.

Das Verfahren wird sich ohne Zweifel bei der Analyse von Silicaten zur Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen vortheilhaft verwenden lassen.

Ueber quantitative Metallfällungen durch organische Basen mit hohen Dissociationsconstanten berichtet W. Herz[1]) im Anschluss an die vorhergehenden Arbeiten weiter.

Zur Bestimmung des Kupfers wurde eine wässrige Kupfersalzlösung mit der wie oben bereiteten Guanidinlösung versetzt und ganz kurze Zeit erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und sorgfältig vom Filter getrennt. Das Filter wurde verascht, die Asche mit dem Niederschlag zusammen schwach erhitzt und als Kupferoxyd gewogen.

Ganz vorzüglich lässt sich Piperidin zur quantitativen Ausfällung des Magnesiums und des Kupfers verwenden. Die Abscheidung wird in der Kälte vorgenommen und der Niederschlag wie bei der Guanidin-

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **27**, 310.

lung behandelt. Bei der Ausfällung des Zinks mit Piperidin gehen cht geringe Mengen des Niederschlags durch das Filter, so dass zu ɔdrige Zahlen gefunden werden können.

Verwendet man an Stelle des Piperidins Piperazin, welches eine ɔine Dissociationsconstante besitzt, so finden keine quantitativen Auslungen statt, sondern es entstehen Gleichgewichtszustände. Eine bendors hohe Dissociationsconstante haben nach Bredig[1]) die quaterren Ammoniumbasen, zum Beispiel das Tetramethylammoniumhydroxyd. ısselbe ist jedoch als Fällungsmittel nicht zu empfehlen, da die Metallılzlösungen zwar quantitativ gefällt werden, die entstehenden Niederılläge aber so gelatinös sind, dass das Auswaschen derselben lange it in Anspruch nimmt und leicht $^1/_4$—$^1/_2$ % zu viel gefunden wird.

Zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt empfiehlt P. Treadwell[2]) eine Abänderung der Rhodanatmethode von Cl. mmermann[3]), indem er das Ammoniumrhodanat durch andere Salze ırker Säuren ersetzt.

Die Lösung, welche das Zink und Nickel als Sulfat oder Chlorid thält, wird so weit verdünnt, dass die Summe der Oxyde etwa $^1/_4$ % r Lösung beträgt. Man versetzt mit 8—10 Tropfen doppelt normaler lzsäure und etwa 2 % Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid, begen auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit, und leitet bei 50° C. hwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Hierauf lässt man das rein ɔisse Schwefelzink bei mässiger Wärme absitzen, filtrirt, wäscht mit hwefelwasserstoffwasser aus, welches 2 % Ammonsalz und einige ·opfen (1—10) Mineralsäure enthält, und bestimmt dann als Sulfid er Oxyd.

Der Verfasser erhielt hierbei eben so gute Resultate als unter Anɔndung von Ammoniumrhodanat. Bei Gegenwart von Kaliumchlorid er Kaliumsulfat wird das Zink aus schwach saurer Lösung durch hwefelwasserstoff ebenfalls quantitativ gefällt.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt durch Salzsäure hat E. inerùa[4]) eine Methode empfohlen, welche auf demselben Princip ruht, wie die von F. A. Gooch und F. S. Havens[5]) zur Trennung

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie **13**, 294.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 104.
[3]) Diese Zeitschrift **20**, 412 (1881).
[4]) Gazz. Chim. Ital. **27**, 56.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 114 (1902).

des Eisens vom Aluminium benutzte Methode. Die Ausführung der Trennung geschieht in folgender Weise: Die Chloride von Kobalt und Nickel (0,3—0,4 *g*) werden in einem kleinen Becherglase in wenig Wasser gelöst und sodann mit 10—12 *cc* wässriger Chlorwasserstoffsäure und 10 *cc* Aether versetzt; das Glas wird in einer Mischung von Eis und Wasser gekühlt und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung gasförmige Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Das Kobalt, welches in Lösung bleibt, wird abdecantirt, und das unlösliche gelbe Nickelchlorid wird mit Aether, der in der Kälte mit Salzsäure gesättigt wurde, ausgewaschen. Das Nickel kann alsdann nach bekannten Methoden, am besten als Sulfat, bestimmt werden. Nach Pinerùa soll das Verfahren sehr genaue Resultate liefern.

F. S. Havens[1]) bestreitet dagegen auf Grund eigner Versuche, dass das Nickelchlorid in einer Mischung von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Aether in solchem Grade unlöslich ist, um auf diese Unlöslichkeit eine quantitative Trennung basiren zu können. Von 14 *cc* der genannten Mischung werden als Nickelchlorid etwa 0,0020 *g* metallisches Nickel gelöst. In salzsäuregesättigtem Aether allein ist dagegen das wasserhaltige Nickelchlorid so gut wie unlöslich, sodass sich eine vollkommenere Abscheidung des Nickels herbeiführen lässt, wenn man die zum Lösen des Chlorids verwendete Wassermenge auf ein Minimum beschränkt. Die in einem kleinen Becherglase zur Trockne gebrachten Chloride wurden daher in möglichst wenig Wasser (etwa 1 *cc*) gelöst, 10—15 *cc* Aether hinzugefügt und dann Salzsäuregas eingeleitet, während das Gefäss auf 15° C. abgekühlt wurde. Nachdem die Lösung völlig gesättigt war, saugte man das gefällte Chlorid über Asbest im Filtertiegel ab und wusch es mit einer vorher bereiteten, gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Aether aus. Darauf wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und das Nickel durch Elektrolyse als Metall bestimmt. In gleicher Weise wurde auch das Kobalt im Filtrate ermittelt.

Aus den von Havens mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass bei dem zuletzt geschilderten Verfahren das Nickel quantitativ gefällt wird und von ganz geringen Mengen Kobalt getrennt werden kann. Sind jedoch von dem letzteren auch nur einige Centigramme vorhanden, so ist die Trennung nicht ausführbar, weil von dem festen Nickelchlorid

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 18, 378.

balt eingeschlossen wird. Vielleicht lässt sich eine völlige Trennung rch Auflösung und nochmalige Abscheidung des Nickelchlorids erchen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxyds in der ənnige empfiehlt Max Liebig jr.[1]) die nachstehende Methode. 5 *g* der fein gebeutelten Substanz werden mit wenig Wasser in einen ɜinen Erlenmeyer'schen Kolben gespült und aus einer Bürette t 25 *cc* einer $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron verzt. Man gibt dann 10 *cc* einer annähernd 30 procentigen Essigsäure e Säure darf höchstens 40 Procent $C_2H_4O_2$ enthalten) hinzu und ingt die Substanz durch Schütteln in Lösung. Hierauf fügt man *cc* einer Jodkaliumlösung (1:10) hinzu, sowie 2—3 *c* Jodzinkstärkeung und titrirt das überschüssige Thiosulfat mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung rück.

Das Ende der Reaction ist daran kenntlich, dass die durch das sgeschiedene Jodblei citronengelb gefärbte Flüssigkeit durch das bildete Jodamylum in ein schmutziges Dunkelgelb umschlägt.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat ɩd über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, ·sen, Zinn und Eisen. G. Bornemann[2]) gründete ein Verfahren r Trennung des Kupfers von Cadmium auf die bekannte Thatsache, ss Kupfer aus neutraler oder salpetersaurer Lösung durch Oxalsäure fällt wird, während Cadmium unter gleichen Bedingungen gelöst bleibt. ın erhitzt die nicht zu concentrirte Kupfer-Cadmiumlösung bei Gegen-.rt einer mässigen Menge Salpetersäure zum Sieden und versetzt mit vas mehr als der dem Kupfer äquivalenten Menge Oxalsäure. Hierf lässt man den Niederschlag im siedenden Wasserbade sich absetzen d wäscht durch Decantation mit heissem, etwas Salpetersäure und :alsäure enthaltendem Wasser und zuletzt auf dem Filter mit siedenm reinem Wasser aus. Das Kupfer bestimmt man schliesslich nach ıer der bekannten gewichtsanalytischen Methoden. Die Trennung rd von Bornemann selbst nicht als genaue analytische Methode zeichnet.

Ch. A. Peters[3]) hat sich eingehend mit der Ausfällung des ıpfers durch Oxalsäure beschäftigt und dabei festgestellt, dass unter

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 828.
2) Chemiker-Zeitung **23**, 565.
3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 111.

folgenden Bedingungen eine quantitative Abscheidung erreicht wird. Das in 50 *cc* Wasser gelöste Kupfersulfat, dessen Menge mehr als 0,0128 *g* Kupferoxyd entsprechen soll[1]), wurde durch Zusatz von 2 *g* trockener Oxalsäure zur heissen Lösung niedergeschlagen. Die Fällung blieb über Nacht stehen, wurde sodann über Asbest filtrirt und 2—3 mal mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen. Der Niederschlag wurde aus dem Tiegel in das Becherglas zurückgebracht und mit 5—10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und der hinreichenden Wassermenge übergossen. Nach dem Erhitzen der Lösung bis zum Sieden titrirte man die Oxalsäure mit Permanganat, wobei das Kupferoxalat in dem Maasse in Lösung ging, wie die Oxalsäure zerstört wurde. Man kann den Niederschlag auch in 10 *cc* starker Salzsäure lösen, 0,5 *g* Manganochlorid hinzufügen und bei 30—40° C. titriren.

Die Löslichkeit des Kupferoxalats in Salpetersäure wird durch die überschüssige Oxalsäure so herabgesetzt, dass selbst bei Gegenwart mässiger Mengen von Salpetersäure das Kupfer vollständig gefällt wird und eine Scheidung von anderen Metallen möglich ist. Zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Eisen und kleinen Mengen Zinn wurde die Fällung durch Oxalsäure aus einer Lösung vorgenommen, die auf 50 *cc* 5 *cc* starke Salpetersäure enthielt. Da die Vollständigkeit der Fällung abhängig ist von dem Vorhandensein einer gewissen minimalen Kupfermenge, so kann die Methode nicht angewandt werden, wenn das vorhandene Kupfer in 50 *cc* weniger beträgt als die 0,0128 *g* Kupferoxyd äquivalente Menge.

Auf diese Weise konnte das Kupfer von mehr als der doppelten Menge Cadmium, Arsen und Eisen, letzteres als Nitrat vorhanden, getrennt werden; dagegen durfte auf 0,15 *g* Kupferoxyd als Sulfat höchstens 0,1 *g* Zinn vorhanden sein.

Die Trennung des Kupfers vom Zink konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, weil das Zink grosse Neigung hat, mit dem Kupfer als Oxalat auszufallen.

---

[1]) Für die quantitative Fällung des Kupfers ist das Vorhandensein einer gewissen Minimalmenge nothwendig, deren Grösse sich mit den Versuchsbedingungen ändert.

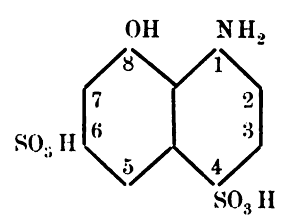
IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. H. Erdmann[1]) legt bei der Beurtheilung des Trinkwassers besonderen Werth auf die salpetrige Säure. Sie ist nach ihm ein Stoffwechselproduct der anaëroben und pathogenen Bacterien und ist im inficirten Wasser länger nachzuweisen als die Mikroorganismen. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, suchte der Verfasser nach einem schärferen Reagens auf salpetrige Säure, als es uns bisher zur Verfügung stand, und fand ein solches in der von ihm beschriebenen 1-8 Amidonaphtol-4-6 disulfosäure, welche in der Technik Amidonaphtol-K-Säure genannt wird und folgende Constitution besitzt:



Die Ausführung der Prüfung geschieht in folgender Weise.

50 *cc* des zu prüfenden Wassers werden mit 5 *cc* einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 *g* krystallisirtes sulfanilsaures Natron im Liter) versetzt. Nach 10 Minuten gibt man etwa 0,5 *g* Amidonaphtol-K-Säure in fester Form (als saures Alkalisalz) zu. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach Verlauf dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Controlfärbungen. Zu diesen bedient man sich einer Millionstel-Normalnitritlösung, einer Hunderttausendstel-Normalnitritlösung und einer Zehntausendstel-Normalnitritlösung. Bei genauen Bestimmungen sind diese Lösungen durch Verdünnen von Normalnatriumnitritlösung mit Wasser frisch zu bereiten. An Stelle von Control-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 33.

lösungen kann man sich auch einer Farbenscala auf Papier zur colorimetrischen Vergleichung bedienen.

Nach Erdmann ist diese Reaction besser geeignet, als die von P. Griess[1]) mit α-Naphtylamin. Zunächst ist es schon lästig, dass dieses Reagens sehr schwer farblos zu erhalten ist und sich beim Aufbewahren nicht gut hält. Noch störender ist die Schwerlöslichkeit des gelbrothen Farbstoffes, der namentlich bei der Prüfung harter oder salzhaltiger Wasser in unansehnlichen Flocken ausfällt; dies macht natürlich eine colorimetrische Bestimmung ganz unmöglich. Noch weniger hält das Verfahren von Riegler[2]) den Vergleich aus, weil die Naphtionsäure schon durch ihre Fluorescenz störend wirkt. Die Lösungen der Amidonaphtol-K-Säure fluoresciren unter den angegebenen Bedingungen nicht; durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, werden sie gelb gefärbt. Eine Verwechslung dieser Gelbfärbung mit dem leuchtend bordeauxrothen Farbstoff, auf dessen Bildung die beschriebene Reaction beruht, ist vollständig ausgeschlossen.

Proben der zu dieser Reaction erforderlichen Reagentien, sowie eine Farbenscala werden unter dem Namen »Bagdad« in den Handel gebracht[3]).

An diese Veröffentlichung knüpfte sich eine lebhafte Controverse an. die sowohl die Empfindlichkeit der Reaction behandelt, vor allem aber sich meist dagegen wendet, die Beurtheilung des Trinkwassers in einseitiger Weise auf die Nitritreaction zu gründen.

H. Mennicke[4]) hat mit Erdmann's Reagens durchaus gute Erfahrungen gemacht und erklärt es in seiner zweiten Arbeit auf Grund vergleichender Untersuchungen für das empfindlichste Mittel zum Nachweis von Nitriten. Es ist auch für die Untersuchung von Abwässern gut zu gebrauchen. Bei Ausführung der Prüfung verwendete der Verfasser auf Erdmann's Vorschlag an Stelle der Sulfanilsäure den p-Amidobenzoësäureester. Derselbe wird schneller diazotirt, und man braucht nicht 10, sondern nur 5 Minuten bis zum Zusatz der Amidonaphtol-K-Säure zu warten.

G. Romijn[5]) hat dagegen die Empfindlichkeit von Erdmann's Reagens geringer befunden als diejenige des Griess'schen. Auch

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 18, 597 und 33, 222.
[2]) Diese Zeitschrift 35, 677 u. 36, 377.
[3]) Vergl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1900. S. 271.
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 235 u. 771.
[5]) Chemiker-Zeitung 24, 145 u. 241.

beobachtete er veilchenblaue Fluorescenz-Erscheinungen, die — wenn auch in geringem Maasse — störend wirkten.

Nach A. Fernau[1]) rufen auch grössere Mengen Eisen — wie sie in natürlichen Wassern allerdings kaum vorkommen — eine weinrothe Färbung mit Amidonaphtol-K-Säure hervor. Da m-Phenylendiamin durch Eisen nicht beeinflusst wird, so ist es nach dem Verfasser trotz seiner etwas geringeren Empfindlichkeit als Reagens auf salpetrige Säure vorzuziehen.

L. Spiegel[2]) wendet sich vor allem dagegen, die Reaction von Erdmann als ausschlaggebend für die Beurtheilung von Trinkwasser hinzustellen. Einmal ist die Nitritproduction pathogener Bacterien vielfach so gering, dass die salpetrige Säure auch durch Erdmann's hochempfindliches Reagens nicht im Wasser nachgewiesen werden kann. Es ist nach Spiegel ferner durchaus verfehlt anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bacterienarten Nitrite bilden, diese Eigenschaft ist vielmehr auch bei saprophytischen weit verbreitet. Vor allem aber finden sich Mengen Nitrit, welche im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den atmosphärischen Niederschlägen und gelangen aus diesen in das Wasser. Schliesslich gibt es andererseits offenkundig verunreinigte Wasser, die nitritfrei sind.

Will man dennoch im Sinne der »Bagdad-Methode« Laien zur Beurtheilung der Trinkwasser nach dem Nitritgehalt anleiten, was eventuell für Expeditionen in unbekannte Gebiete Zweck hätte, so empfiehlt Spiegel ein Reagens anzuwenden, das eine sehr auffällige Reaction erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalt zeigt. Vorbedingung ist natürlich, dass die Reaction durch andere Bestandtheile des Wassers nicht beeinflusst wird. Spiegel schlägt hierzu Guajacol oder das dasselbe enthaltende Kreosot vor.

Guajacol gibt nach Adrian[3]) mit verdünnter wässriger Lösung von salpetriger Säure eine charakteristische Orangefärbung, Kreosot eine mehr gelbliche. Spiegel verwendet eine durch Schütteln von Guajacol mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung. Die Mischung derselben und der zu prüfenden Nitritlösung wurde mit einigen Tropfen

---

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft 1900, Heft 6.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 639.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6. ser.] **5**, 174.

verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es ergab sich, dass die Färbung bei $^{1}/_{100000}$-Normal-Nitritlösung noch fast sofort sehr deutlich auftritt und sich noch bei $^{1}/_{1000000}$-Normallösung innerhalb $^{1}/_{2}$—1 Stunde zu vollkommener Deutlichkeit entwickelt. Oxydirende Agentien, wie Nitrate, Chlorate, Wasserstoffsuperoxyd rufen keine Färbung hervor und beeinträchtigen auch das Zustandekommen der Reaction nicht. Eisenoxydsalze, welche in stärkerer Lösung mit Guajacol eine Färbung liefern, sind bei den praktisch in Betracht kommenden Concentrationen belanglos.

Ed. Schaer[1]) knüpft an diese Discussion eine Besprechung der Ursachen des Nitritgehalts im Trinkwasser an. Hierfür kommen in Betracht:

1. Eindringen der in den atmosphärischen Niederschlägen enthaltenen Nitrite.
2. Reduction der allgemein verbreiteten Nitrate durch stark reducirende organische Verbindungen verschiedener Kategorien, die bei Fäulniss u. s. w. zu entstehen pflegen.
3. Reduction von Nitraten durch fermentartige Materien (Enzyme), die in den Zellen pflanzlicher Organismen und Mikroorganismen vorkommen, gleichgültig, ob dieselben pathogen sind oder nicht.
4. Bildung von Nitriten aus Ammoniak durch die mit ihren Lebensvorgängen verknüpfte, sauerstoff-activirende Wirkung verschiedener, theils pathogener, theils nicht pathogener Mikroorganismen.

Solange uns einerseits über die nitrificirende, andererseits über die »denitrirende« bezw. desoxydirende Wirkung zahlreicher Gruppen von niederen und niedersten Organismen nicht noch weit eingehendere Kenntnisse und Erfahrungen zur Verfügung stehen, werden wir nach Schaer in Uebereinstimmung mit Spiegel zugeben müssen, dass dem Nachweis von Nitriten weder im positiven noch im negativen Sinne ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zukommt.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber den Gehalt des Morphinhydrochlorids an fixen Bestandtheilen sagt das D. A. B. IV, dass das Salz nach dem Verbrennen einen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 1232.

Rückstand nicht hinterlassen soll. E. Merck[1]) vermisst bei dieser Prüfungsvorschrift die Angabe der Menge, welche zu dem Versuche angewandt werden soll. was bei diesem Präparate um so mehr am Platze wäre, als es beim Veraschen einen minimalen, wohl sichtbaren aber unwägbaren Rückstand hinterlässt.

Atropinum sulfuricum. Das D. A. B. IV sagt von dem Präparate, dass es gegen 180° schmilzt. E. Merck[2]) bemerkt zu dieser Angabe, dass das Atropinsulfat bei etwa 183° schmilzt; bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von diesem Körper ist Vorsicht geboten, da es ein Zersetzungsschmelzpunkt ist, der zu seinem Verlauf bei bestimmter Temperatur eine gewisse Zeit beansprucht. Der Verfasser räth deshalb bei der Ausführung des Versuches von 175° an sehr langsam höher zu erhitzen, so dass das Präparat bei jedem Grad der Temperatursteigerung der betreffenden Temperatur längere Zeit ausgesetzt ist, als dies bei gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungen geschieht. In zweifelhaften Fällen räth der Verfasser das Goldchloriddoppelsalz des Atropins darzustellen, dessen Schmelzpunkt nicht über 183° liegen darf, wenn das Atropinsulfat genügend rein war.

Die Prüfung von Balsamum Copaivae nach dem D. A. B. IV bespricht E. Merck[3]). Der Verfasser empfiehlt als Maximum der Esterzahl statt 8,4 noch 11,2 als zulässig zu erklären, denn nach den Erfahrungen Merck's braucht man bei Bestimmung der Esterzahl nach der Vorschrift des Arzneibuches bei vielen sonst reinen Handelsmarken dieses Balsams 0,3 bis 0,4 *cc* $^1/_2$ Normal-Kalilauge für die in 1 *g* Balsam vorhandenen verseifbaren Stoffe.

Auch die Forderung des Arzneibuches, dass sich Copaivabalsam in Petroleumbenzin klar lösen soll, lässt sich in vielen Fällen nicht erfüllen, der Verfasser empfiehlt deshalb einen geringen flockigen Rückstand als zulässig gelten zu lassen.

Während das D. A. B. III eine Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam vorgeschrieben hatte, hat das D. A. B. IV diese Prüfung fallen lassen, da der Verfasser aber schon Copaivabalsam beobachtete, der den Ansprüchen des D. A. B. IV vollständig entsprach, aber eine intensive Gurjunreaction zeigte, so empfiehlt Merck die Prüfung auf

[1]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900.
[2]) E. Merck, Jahresbericht 1900, S. 22.
[3]) E. Merck, Jahresbericht 1900, S. 23.

diesen Körper in folgender Weise auszuführen: In eine Lösung von 5 Tropfen Copaivabalsam in 15 *cc* Eisessig gibt man 5 Tropfen Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,4). Diese Lösung darf sich nach einstündigem Stehen nicht rosaroth färben.

Ueber die Prüfung von Balsamum Peruvianum berichtet E. Merck[1]). Der Verfasser bemängelt an der Ausführung der Cinnameinbestimmung im Perubalsam, wie sie das D. A. B. IV vorschreibt, dass das vorgeschriebene dreimalige Ausschütteln mit Aether sehr unbequem sei, und empfiehlt diese Bestimmung in folgender Weise vorzunehmen: 5 *g* des Balsams versetzt man in einer Schüttelflasche von 200 *cc* Inhalt mit 10 *cc* Wasser, 10 *cc* Natronlauge und 100 *cc* Aether und schüttelt einige Minuten gut durch; 50 *cc* der ätherischen Lösung destillirt man auf dem Wasserbade und trocknet den Rückstand auf dem Wasserbade bis zum constanten Gewicht.

Eine Unterscheidung von Infusum Ipecacuanhae und Infusum Senegae theilt F. Utz[2]) mit. Zur Unterscheidung beider in Mixturen säuert man die Flüssigkeiten mit Salzsäure an und fügt Jodwasser zu. Bei Gegenwart von Ipecacuanha tritt blaue Färbung ein, ebenso wird mit Mayer's Reagens eine Reaction erhalten, während eine aus Senegawurzel bereitete Mixtur keine Reaction liefert. Bei starker Concentration gibt Ipecacuanha mit Jodwasser zunächst eine tief dunkelblaue Färbung unter späterer Abscheidung eines blauen Niederschlages, bei verhältnissmässig starker Verdünnung tritt nur eine blaue Färbung ein.

Ueber die Werthbestimmung von Theobrominum natriosalicylicum berichtet E. Merck[3]). Nach der Prüfungsvorschrift des D. A. B. IV sollen 2 *g* des Präparates 0,8 *g* Theobromin ergeben. Dieses Verhältniss von angwandtem Diuretin und gefundenem Theobromin hat nach dem Verfasser zu der irrthümlichen Ansicht geführt, dass das Präparat mindestens 40 % Theobromin enthalten soll, und Merck hat auch Präparate mit 40 % Theobromin im Handel beobachtet. Ein Theobrominnatriumsalicylat, welches der Vorschrift des Arzneibuches genügt, muss jedoch nahezu 50 %, nach Vulpius[4]) mindestens 46,5 % Theobromin enthalten.

---

1) E. Merck, Jahresbericht 1900, S. 24.
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 8, 92.
3) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 37.
4) Diese Zeitschrift **40**, 562.

Ueber das Pyrogallol und das Resorcin sagt das D. A. B. IV dass die wässerigen Lösungen dieser Körper neutral reagiren sollen, E. Merck[1]) bemerkt zu dieser Forderung, dass die wässerigen Lösungen der genannten Körper schwach sauer und nicht neutral reagiren.

Zur Prüfung des weissen Präcipitates liefert K. Dieterich[2]) einen Beitrag. Das D. A. B. IV verlangt von dem Präparate, dass es sich beim Erwärmen in verdünnter Essigsäure vollständig löst. Bei der Untersuchung fand der Verfasser, dass zahlreiche Handelssorten dieser Forderung nicht genügen, was Dieterich auf ein Trocknen des Präparates bei zu hoher Temperatur zurückführt. Während sich selbst hergestelltes weisses Quecksilberpräcipitat, welches genau bei 30° getrocknet war, schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Essigsäure vollkommen löste, war ein bei 70° getrocknetes, selbst hergestelltes Präparat in verdünnter Essigsäure unlöslich. Beim Erwärmen der oben erwähnten essigsauren Lösung traten Ausscheidungen ein, die wahrscheinlich von Calomel herrühren.

Zur Prüfung von Stibium sulfuratum aurantiacum. Das D. A. B. IV verlangt von dem Präparate unter anderem: 1 *g* Goldschwefel soll, mit 20 *cc* Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, welches durch Baryumnitratlösung nicht sofort getrübt werden darf. E. Merck[3]) bemerkt zu dieser Prüfung, dass höchstens ein frisch hergestelltes Präparat sie aushält, aber nicht mehr ein solches welches kurze Zeit gelagert hat.

Zur Prüfung von Alumen bemerkt E. Merck[4]) dass die Vorschrift des D. A. B. IV zur Untersuchung dieses Salzes auf Schwermetalle insofern einer Ergänzung bedarf, dass man die Alaunlösung vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffwassers mit Salzsäure ansäuert; denn da auch der reinste Handelsalaun immer Spuren von Eisen enthält, so resultirt ohne den Säurezusatz bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser eine bräunlich gefärbte Reactionsflüssigkeit, auch wenn Schwermetalle nicht zugegen sind. Unter den gegebenen Verhältnissen ist Schwefelwasserstoff ein empfindlicheres Reagens auf Eisen als Ferrocyankalium.

---

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 36.
2) Pharm. Zeitung **46**, 140; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 63.
3) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 36.
4) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 22.

Aus denselben, oben angeführten Gründen empfiehlt E. Merck[1]) auch bei der Prüfung von Liquor Aluminii acetici auf Schwermetalle nach dem D. A. B. IV vor dem Zufügen von Schwefelwasserstoffwasser etwas Salzsäure zuzusetzen.

Ueber die Werthbestimmung von Ferrum reductum berichtet E. Merck[2]). Das D. A. B. IV lässt zur Bestimmung des Eisengehaltes im reducirten Eisen das Metall bekanntlich durch Jod in Lösung bringen und den Ueberschuss an Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriren. Der Verfasser hält diese Methode für nicht besonders zuverlässig, da sich, unter den vom Arzneibuche vorgeschriebenen Verhältnissen, nach den Erfahrungen des Verfassers das Eisen, auch wenn es fein zerrieben wurde, nur langsam vollständig löst, was in der dunkelbraunen Lösung leicht übersehen werden kann.

Merck empfiehlt zur raschen und sicheren Bestimmung des Eisens in dem Präparat die Methode des D. A. B. III in der Weise zu modificiren, dass man Eisen und Quecksilberchlorid in siedender Lösung auf einander einwirken lässt, wodurch die Umsetzung eine vollständige wird. Zur Ausführung des Versuches verfährt man nach dem Verfasser in folgender Weise:

In ein Maasskölbchen von 100 *cc* Inhalt bringt man 1 *g* reducirtes Eisen, 5 *g* pulverisirtes Quecksilberchlorid und 50 *cc* Wasser. Diese Mischung erhitzt man unter öfterem Umschwenken bei kleiner Flamme auf dem Drahtnetze bis zum Sieden, erhält sie etwa eine Minute lang im Sieden und füllt dann das Kölbchen sofort mit kaltem Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Abkühlen der Mischung auf 15° füllt man abermals mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und lässt sie im gut verschlossenen Kölbchen zum Absitzen stehen. Hierauf filtrirt man, versetzt sofort 10 *cc* des Filtrates mit 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat bis zur schwachen Röthung. Von der Permanganatlösung lässt man zweckmässig 15 *cc* so rasch als möglich unter Umschwenken zufliessen, den bis zur Färbung nöthigen Rest aber nur tropfenweise.

Zur Controle löst man in der schwach rothen Flüssigkeit 2 *g* Jodkalium, lässt eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titrirt unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator mit $^1/_{10}$ Normal-

---

[1]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 33.
[2]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 29.

Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Verbraucht man hierzu etwas mehr Thiosulfatlösung, als man vorher Permanganatlösung verbraucht hat, so ist anzunehmen, dass sich die Eisenlösung vor der Titration mit Permanganat an der Luft etwas oxydirt hatte und man verwendet bei der Berechnung der Analyse die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung. Hat man bei der Titration mit Permanganat 16 *cc* oder darüber verbraucht, so kann man von dem Controlversuche absehen. Den Gehalt des Präparates an reducirtem Eisen erfährt man durch Multiplication der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Permanganat- oder Thiosulfatlösung mit 5,6.

Ueber die Werthbestimmung von Cera alba und flava macht E. Merck[1]) Mittheilung. Nach den Erfahrungen des Verfassers kommt es häufig vor, dass sich reines Bienenwachs nur schwer und langsam verseift, so dass man nach der Vorschrift des D. A. B. IV auch bei reinem Wachs eine zu niedrige Esterzahl findet. Merck empfiehlt deshalb die Verseifung nicht auf dem Dampfbade, sondern auf einem Asbestteller oder im Sandbade unter Benutzung eines Rückflusskühlers so auszuführen, dass man mehrere Stunden lang erhitzt und dann erst zur Titration schreitet.

Einen Vorschlag zur Werthbestimmung von Seifenspiritus macht O. Schmatolla[2]). Der Verfasser benutzt zur Werthbestimmung des käuflichen Seifenspiritus den Gehalt an Seife und freiem Alkali. Zur Bestimmung des Seifengehaltes versetzt man 10 *cc* Seifenspiritus mit 1 bis 2 Tropfen Methylorange (1 : 500) und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure bis zur dauernd bleibenden Röthung; bei richtigem Seifengehalt sind 28,5 bis 29 *cc* der Säure erforderlich. Um das freie Alkali zu bestimmen, erwärmt man 10 *cc* des Präparates 2 bis 3 mal mit einer hinreichenden Menge gesättigter Chlornatriumlösung, presst die Seife durch ein Leinwandläppchen ab und filtrirt. Im Filtrat titrirt man das freie Alkali mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator.

---

1) E. Merck, Bericht über das Jahr 1900, S. 26.

2) Pharm. Zeitung **46**, 674; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 257.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Untersuchung des Harns. Die Methode der Oxydation physiologisch wichtiger, stickstoffhaltiger Körper mit Permanganat zu Harnstoff, die A. Jolles für die Harnsäure zuerst beschrieben[1] und dann auch auf andere Eiweisskörper ausgedehnt hat[2], ist Gegenstand einer lebhaften litterarischen Discussion geworden. Einerseits haben O. Makowka[3] und Wogrinz[4] mit der Methode brauchbare Resultate erhalten, andererseits sind von Folin und Shaffer[5], Fr. N. Schulz[6], W. Falta (unter Huppert)[7] und G. Mátrai[8] sehr gewichtige Bedenken geltend gemacht worden, die Jolles freilich jedesmal in scharfer Kritik zu widerlegen suchte. Auf eine ausführliche Wiedergabe verzichtet Referent aus naheliegenden Gründen. Eine Originalarbeit über dies Thema von E. Richter findet sich in dieser Zeitschrift **41**, 350.

Da die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn nach Liebig kaum mehr in Gebrauch ist, mag nur kurz erwähnt werden, dass nach den Untersuchungen von J. H. Long[9] die in 10 *cc* normalen frischen Harns durchschnittlich vorkommenden Mengen von Ammoniak, Harnsäure und Kreatinin 2 *cc* Mercurinitratlösung entsprechen, eine »Correctur« um diesen Werth also anzubringen ist. Ebenso mag auch nur kurz erwähnt werden, dass immer noch, namentlich von französischen Klinikern, für die Bestimmung des Harnstoffs nach Hüfner neue Ureometer construirt werden, und dass W. Bräutigam[10] die Zerlegung mit Chlorkalk neuerdings wieder empfohlen hat.

Bezüglich der Ehrlich'schen Diazoreaction, über deren Ausführung vor einiger Zeit ausführlich berichtet wurde, [Diese Zeit-

1) Diese Zeitschrift **39**, 267.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **32**, 363.
3) Chemiker-Zeitung **25**, 1159.
4) Oesterr. Chemiker-Zeitung 1902, No. 14.
5) Zeitschrift f. physiol. Chemie **32**, 571.
6) Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 363.
7) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2674.
8) Zeitschrift f. physiol. Chemie **35**, 205.
9) The Journal of the American chemical Society **23**, 632.
10) Pharm. Zeitung **46**, 907.

ırift 39, 733] liegt eine grosse Anzahl von Mittheilungen vor, aus ıen sich ergibt, dass bei Anwendung dieser für die Klinik unzweifelft sehr werthvollen Probe zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen sind: ıerseits gibt es eine Reihe von Medicamenten, die eine positive ıaction vortäuschen können, wie Naphtalinderivate, Opiumtinctur, Gerbırepräparate.[1]) Andererseits gibt es Arzneimittel, bei deren Gebrauch ı Reaction sehr gestört wird; hierher scheinen besonders die aromachen Alkohole zu gehören, und da deren beliebteste Medication das ıencki-Sahli'sche Salol ist, so ist namentlich nach dessen Gebrauch s übrigens vorübergehende Verschwinden der Diazoreaction besonders ; beobachtet worden.

Welche Harnsubstanz der Träger der Diazoreaction ist, ist bisher ch unbekannt; nach den neuesten Angaben von St. Bondzyński ıd K. Panck[2]) soll es jene stickstoff- und schwefelhaltige Säure in, welche vor 5 Jahren ziemlich gleichzeitig von R. Gottlieb, t. Bondzyński und M. Cloëtta entdeckt und von ersteren Oxyoteïnsäure, von letzterem Uroprotsäure genannt wurde.[3])

Bezüglich des Trägers der anderen Ehrlich'schen Reaction, der e Rothfärbung mit Dimethylamidobenzaldehyd gibt, hatte F. Pröscher[4]) ır kurzer Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass der reagirende örper ein Formylglukosamin oder Acetylpentosamin von der Formel $_7H_{15}O_6N$ sei: nach neueren Untersuchungen von P. Clemens[5]) :heint diese Annahme jedoch nicht zuzutreffen. Keines von den beannten Aminen der Kohlehydrate zeigt die Reaction, die wohl überaupt nicht an einen reducirenden Körper gebunden ist, da solche Harne, 'elche die Reaction gaben, durchaus nicht eine (verstärkte) Reduction rkennen lassen.

Indican. Die Oxydation des Indoxyls nimmt C. Strzyżowski[6]) ıit 1procentiger Kaliumchloratlösung vor. Setzt man zu 15 *cc* des mit leizucker geklärten Harnes einen Tropfen dieser Lösung, dann 5 *cc* hloroform und 15 *cc* reiner rauchender Salzsäure, so tritt nach 10—15 linuten schon die Maximalfärbung der Chloroformschicht ein, eventuell

[1]) Burghart, Berliner klin. Wochenschrift 38, 276.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 35, 2962.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift 37, 411.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift 40, 193.
[5]) Deutsches Archiv f. klin. Medicin 71, 168.
[6]) Oesterr. Chemiker-Zeitung 4, 465.

ist noch ein zweiter oder ein dritter Tropfen der Chloratlösung zuzusetzen.

Bei Versuchen das Indican in Pflanzenzellen nachzuweisen hat Beijerink[1]) zuerst eine salzsaure Lösung von Isatin benutzt und dabei die Beobachtung gemacht, dass sich damit auch das Indoxyl des Harns nachweisen lasse. Hierauf hat dann J. Bouma[2]) ein Verfahren gegründet, das Harnindican mittelst Isatinsalzsäure als Indigoroth zu bestimmen. Als Reagens dient eine allmonatlich frisch zu bereitende Lösung von 20 *mg* Merck'schen Isatins in 1 *l* chemisch reiner (eisenfreier) Salzsäure. Das nach der Fällung von Harn mit Bleiessig erhaltene klare Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Isatinsalzsäure $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht, dann mit Chloroform ausgeschüttelt, der bei 110° getrocknete Chloroformrückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, dann in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat, das am besten auf reines, synthetisches Indigoroth eingestellt ist, titrirt. Man bekommt so Zahlen, die doppelt so gross sind als die Menge des Harnindoxyls, da die eine Hälfte des Indigomolecüls vom Isatin geliefert wird; die erhaltenen Werthe übertreffen die der Wang'schen Methode bedeutend. An Stelle der Titration kann man sich für klinische Zwecke auch mit einer colorimetrischen Bestimmung begnügen, die durch Standardlösungen von bekanntem Gehalt sehr erleichtert wird.

Zum Nachweis des Blutfarbstoffs im Harn empfiehlt statt der Guajaklösung O. Rossel[3]) eine jedesmal frisch zu bereitende Aloinlösung, am besten eine 2procentige alkoholische Lösung von Barbadosaloin. Das ätherische Extract eines mit Essigsäure angesäuerten Harnes wird mit 15—30 Tropfen alten Terpentinöls (oder 5—10 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung) und dann mit 10—20 Tropfen der Aloinlösung versetzt und gut geschüttelt; die wässrige Schicht färbt sich bald roth, später kirschroth. Die Probe soll empfindlicher sein als der Spectralnachweis.

Eiweiss. Das bekannte Spiegler'sche Reagens zum Nachweis von Eiweiss im Harn hat E. Pollacci[4]) in der Art modificirt, dass er an Stelle des Glycerins Formaldehyd verwendet: Zu einer filtrirten Lösung von 1 *g* Weinsäure, 5 *g* Sublimat, 10 *g* Kochsalz in 100 *cc* Wasser

[1]) Kon. Ac. v. Wet. 1900, 579.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **32**, 82.
[3]) Schweizer Wochenschr. d. Pharmacie **39**, 557.
[4]) Boll. chim. farm. **40**, 789.

werden 5 *cc* 40 procentigen Formaldehyds gefügt. Bei der Ueberschichtung geben pathologische Harne sofort, normale nach 8—15 Minuten einen Ring. Die Reaction soll noch empfindlicher sein als die Spiegler'sche, ihre Grenze bei 1 : 370000 (für Eiereiweiss) liegen.

Dass die Anwendung von Klärmitteln bei der Bestimmung des Eiweisses im Harn zu erheblichen Fehlern führt, hat B. Grützner[1]) neuerdings wieder gezeigt. Weder Magnesiumoxyd, noch Talcum, Bleisuperoxyd oder auch Kieselguhr können benutzt werden, am meisten empfiehlt sich noch zum Brei zerschütteltes und wieder getrocknetes Filtrirpapier. Nach O. Schweissinger[2]) soll immerhin Kieselguhr, da es nur in minimaler Menge, 5 *cg*, angewandt wird, zu kaum beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben.

Als eine ausserordentlich werthvolle Bereicherung unser Kenntnisse über die Eiweissreactionen, sind die Untersuchungen anzusehen, welche F. Gowland Hopkins[3]) in Gemeinschaft mit S. W. Cole angestellt hat, und die die sogenannte Adamkiewicz'sche Reaction betreffen. Dieselbe ist von Udránszky als Furfurolreaction angesehen worden, doch hat schon vor längerer Zeit E. Salkowski gezeigt, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach charakteristisch für eine im Eiweiss vorhandene Indolgruppe ist. Hopkins und Cole haben nun zunächst gezeigt, dass man die Probe besser als mit Eisessig mit Glyoxylsäure und concentrirter Schwefelsäure anstellt. Nicht alle Eisessigsorten geben nämlich die Reaction, sondern nur solche, die durch Stehen an der Luft oder am Sonnenlicht glyoxylsäurehaltig geworden sind, wie auch alle Präparate der Fähigkeit, die Reaction zu geben, durch einfache Destillation beraubt werden können. Als bequemes Verfahren zur Bereitung der Glyoxylsäure empfiehlt Hopkins die Reduction von Oxalsäure mit Natriumamalgam. In der That erhält man so ein ganz ausgezeichnet scharfes Reagens auf Proteïde, das sehr leicht (Reduction einer gesättigten wässrigen Oxalsäurelösung durch (60 *g* pro Liter) Natriumamalgam in der Kälte[4]) hergestellt werden kann. Den genannten Autoren ist es dann auch gelungen das Wesen der Reaction in der Art aufzuklären, dass sie die für dieselbe charakteristische Gruppe aus dem Eiweiss

[1]) Pharm. Zeitung **46**, 77.
[2]) Pharm. Centralhalle **42**, 104.
[3]) Proceedings of the Royal society **68**, 21.
[4]) Für den Gebrauch auf's 2—3fache verdünnen.

isolirten: sie fanden unter den Spaltungsproducten, wie man sie bei der Pankreas-Verdauung der Eiweisskörper erhält, einen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O_2$, den man wohl als Scatolaminoessigsäure auffassen kann, deren Vorkommen im Eiweiss schon durch ältere Untersuchungen Nencki's wahrscheinlich geworden war. Referent hatte Gelegenheit, sich von der Trefflichkeit des Hopkins'schen Reagens, das das Adamkiewicz'sche vollkommen zu verdrängen geeignet ist, wiederholt zu überzeugen.

Nimmt man die Zerlegung bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl unter Zusatz von Quecksilber vor, so entstehen dabei bekanntlich Mercuriamidverbindungen, zu deren Zersetzung meist Schwefelalkali benutzt wird. Nach Mittheilung C. Neuberg's[1]) empfiehlt sich noch mehr der Zusatz des (käuflichen) Natriumthiosulfats, das entsprechend der folgenden Gleichung wirkt:

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_3 \diagdown}{\diagdown NH_3 \diagup}SO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4.$$

Der Nachweis antipyretischer Mittel im Harn ist von A. Petermann[2]) neuerdings unter dem Gesichtspunkt wieder studirt worden, dass dieselben gelegentlich in der Veterinär-Praxis angewandt werden, um das Auftreten der Tuberculin-Reaction zu verhindern. Auf diese Untersuchungen, die wesentlich die Salicylate, Antipyrin (beides mit der bekannten Eisen-Reaction erkennbar) und Acetanilid (wird als p-Amidophenol ausgeschieden) betreffen, kann jedoch an dieser Stelle nur verwiesen werden.

---

[1]) Hofmeister's Beiträge **2**, 214.
[2]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 4–6, 165.

Berichtigung zu Seite 485 des Bandes 41.

Von Herrn Prof. J. Wagner werde ich darauf aufmerksam gemacht, dass sein Schüler, der die Reaction zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff studirt hat, Eckstädt (nicht Eckstein) heisst. Jos. Pinnow.

Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure durch Ferrisalze.

Von

Prof. Dr. Ruoss.

Obgleich die quantitative Bestimmung der Gerbsäure zu den wichtigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört, da sie für die Gerberei und Färberei, für die Tintenfabrikation und die Genussmittel (Wein, Thee und so weiter) von integrirendem Werthe ist, so besitzen wir doch bis heute keine wissenschaftlich einwandsfreie Methode zu ihrer Bestimmung. Aus dem Bericht über die Verhandlungen der Berliner Commission [1]) zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung entnehmen wir, dass alle Methoden, die Gerbsäure durch Ausfällen mit Metallsalzen zu bestimmen (und deren werden 20 aufgezählt), sowie die Methoden von Fehling, Hammer, Mittenzwei, Jean, Comaille, Monier, Grassi, Neubauer unbrauchbar sind.

Die Commission sah sich aus diesen Gründen veranlasst, eine einheitliche Methode, die Löwenthal- v. Schröder'sche festzulegen, die aber nichts anders darstellt, als einen Nothbehelf.[2])

Sie steht, wie Classen[3]) sich ausdrückt, auf sehr schwachen Füssen.

Zur Bestimmung der Gerbsäure wird die Gerbsäurelösung mit Hautpulver behandelt. Die Differenz des Chamäleon-Verbrauchs von 10 *cc*

---

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. November 1883 zu Berlin. Cassel 1885. Verlag von Theodor Fischer.

[2]) Eine ähnliche einheitliche Methode hat für England die in London 1897 tagende Conferenz von Chemikern der Lederindustrie festgestellt; vergl. diese Zeitschrift **38**, 462.

[3]) Fr. Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethoden; bearbeitet von Classen, 6. Aufl., S. 814.

der Gerbsäurelösung vor der Behandlung mit Hautpulver, und von 10 cc nach der Behandlung mit Hautpulver ist ein Maass für die vom Hautpulver aufgenommene Quantität.

Das Ende der Titrirung mit Chamälcon ist erreicht, wenn die mit bestimmten Mengen indigschwefelsaurem Natron versetzten Lösungen goldgelbe Farbe aufweisen.

Aber dieser Chamäleonwerth ist nicht proportional der vorhandenen Gerbstoffmenge und hängt wesentlich davon ab, ob schneller oder langsamer titrirt wird; so dass für jeden Chemiker eine Art persönlicher Gleichung hereinkommt, ein Fehler, den die Commission durch vorausgehende Vergleichsanalyse mit reinem Tannin zu beseitigen suchte.

Diese heute noch allgemein angewandte Methode muss aber zu Fall kommen durch eine Beobachtung, die neu sein dürfte.

Die Haut entzieht nämlich sauren Farbstofflösungen (sauer im Sinn der Färberei) enorme Mengen Farbstoff, so dass intensiv gefärbte Farbflotten durch dieselbe entfärbt werden.

Um sich in wenigen Minuten hiervon überzeugen zu können, nehme man zum Beispiel den von Gerbsäure freien Anilinfarbstoff Kastanienbraun, Marke C. B. der Anilinfabrik Öhler, Offenbach a. Main, löse 0,3 *g* im Liter Wasser und fülle damit 2 trockene Reagircylinder; den Inhalt des einen schüttle man einige Zeit mit Hautpulver [1]) und filtrire in einen dritten Reagircylinder durch ein trocknes Filter; das Filtrat ist nahezu entfärbt.

Ich habe hier absichtlich einen sauren Anilinfarbstoff gewählt, dessen Farbe dem Quebrachoextract nahe steht, und mit dem jedes Gerbsäureextract gefälscht werden kann, um zu zeigen, welche grossen Nachtheile obige Thatsache zur Folge haben kann.

Lösungen, nach der üblichen Methode behandelt, können also Gerbstoff ergeben, ohne thatsächlich solchen zu enthalten.

Zu welch' schreienden Widersprüchen die genannte Methode schon in der Industrie geführt hat, davon nur ein Beispiel.[2])

---

[1]) Hautpulver für Gerbstoffbestimmungen von E. Merck, Darmstadt.

[2]) Die Eisengallustinte, im Auftrag der Firma Leonhardi herausgegeben von O. Schluttig und Dr. Neumann. Dresden, Zahn u. Jaensch 1890, Seite 53 und 55.

In 3 Gerbsäurelösungen aus Myrabolanenextract, Kastanienholzextract, Quebrachoextract, die nach der Löwenthal- v. Schröderschen Methode je 35 g Gerbsäure im Liter enthielten und welche zum Zwecke der amtlichen Tintenprüfung der Königlichen technischen Versuchsanstalt in Berlin übergeben wurden, fand diese nur 31 g, respective 3 g, respective 14 g Gerbsäure. Die Prüfung dieser Anstalt geschieht nach einer Methode, die, den Aeusserungen des Vorstandes der Versuchsanstalt, Professor Dr. Finkener, gemäss, deshalb geheim gehalten wird, weil irgend welche Zusätze den Gerbsäuregehalt zu hoch finden lassen könnten.

Infolge der Unmöglichkeit einer exacten Gerbsäurebestimmung bei Tinten schlagen Schluttig und Neumann eine colorimetrische Bestimmung vor, deren Zweckmässigkeit sie überzeugend nachzuweisen suchen. Diese Methode heisst nach ihnen Streifenmethode und besteht darin, dass man die mit Eisensalz versetzte Gerbsäurelösung in Streifen über weisses, unter 45° geneigtes Papier herablaufen lässt

Die in Folge einer Eingabe vom 2. Mai 1887 an das Reichskanzleramt einberufene Commission setzte nämlich fest (8. December 1887), dass die Tinten erster Klasse mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure im Liter enthalten sollen, wofür Schluttig und Neumann vorschlagen: colorimetrische Gleichwerthigkeit mit 23,4 g Tannin + 7,7 g krystallisirte Gallussäure + 30 g Eisenvitriol + 2,5 g Salzsäure im Liter.

Von den Methoden, die Gerbsäure durch Ausfällen mit Metallsalzen zu bestimmen, die ja heute alle verworfen sind. kommt für unsere Arbeit nur die von Handtke[1]) in Betracht. Er titrirt mit einer Lösung von essigsaurem Eisen, der Natriumacetat zugefügt wird.

In dem obengenannten Handbuch der Titrirmethoden heisst es unter anderem hierüber Seite 813: »Handtke beobachtet das Absetzen, welches erst bei einem gewissen Zusatze der Eisenlösung stattfinden soll.[2]) Die Operation ist sehr langweilig, weil man bei jedem Zusatze das Absetzen abwarten muss. Eine Betupfung mit Blutlaugensalz gab sehr ungleiche Zahlen; die zuerst als ungefärbt übergegangenen Tupfen zeigten nach einiger Zeit dennoch einen blauen Strich.« Dass es mit dieser Titrirung besonders schlecht bestellt ist, geht übrigens schon aus Untersuchungen Wittstein's hervor, der schon lange vor der Ver-

[1]) Handtke, diese Zeitschrift 1, 104 und 3, 126.

[2]) Bemerkung des Verfassers: Der Grund hierfür liegt in der Löslichkeit des gerbsauren Eisens in freiem Tannin.

öffentlichung Handtkes nachwies, dass Gerbsäure und Eisenacetat einen Niederschlag ergeben, dessen Eisengehalt wechselt zwischen 17 % und 39 %, und dass eine vollständige Fällung der Gerbsäure nicht möglich ist, da die Filtrate, selbst bei Ueberschuss von Eisenacetat, noch gerbsäurehaltig sind, dazu tritt noch als weiterer Nachtheil, dass die Eisenlösung auch Gallussäure fällt.

Frühere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des gerbsauren Eisens.

Die hier zu besprechenden Arbeiten verfolgten nicht den Zweck, die Gerbsäure in einer Lösung zu bestimmen, sondern nur die procentische Zusammensetzung und die Constitutionsformel des gerbsauren Eisens zu ermitteln, bei Zugrundelegung von reinem Tannin.

Schiff[1]) hat für 8 ihm bekannte Ferritannate (für die von Pelouze und Wittstein), auf Grund seiner Structurformel des Tannins, die chemischen Formeln aufgestellt; immerhin müssen wir aber dabei bedenken, dass

1. unter Beiziehung der von Viedt, Schluttig und Neumann gefundenen Tannate sich zeigen lässt, dass es keine zwei Arbeiten gibt, die zu gleichen Tannaten führten, selbst wenn die Art der Herstellung dieselbe war.
2. Die durch Ferriacetat erhaltenen Tannate Wittsteins zeigen, dass die Zusammensetzung derselben wesentlich von der Concentration der verwendeten Lösungen abhängt.

Wir beschränken uns aus diesen Gründen darauf, den Procentgehalt an Eisen für die bei 100° getrockneten Tannate aufzuzählen.

Pelouze[2]) findet mittelst Tannins und Ferrisulfats ein Tannat mit 8,41 % Fe. Alle Versuche Wittsteins, ein Ferritannat dieser Zusammensetzung zu finden, scheiterten. Er fand dafür ein Tannat mit 10,43 % Fe und 10,78 % Fe.

Da die Untersuchungen Wittsteins[3]) über das Ferritannat allen anderen, zeitlich vor und nach ihm, weit überlegen sind an Umfang

---

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharm. **175**, 165.

[2]) Annales de Chimie et de Physique **54**, 337; Journal f. prakt. Chemie von Erdmann und Schweigger-Seidel **2**, 301; Repertorium für die Pharmacie **47**, 265.

[3]) Untersuchungen über die Verbindungen des Eisens mit organischen Säuren. Repertorium für die Pharmacie von Dr. Buchner **95**, 289–310. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie **4**, 889–895.

d Gründlichkeit, und da Fachleute wie Schluttig und Dr. Neuann[1]) mit diesen Untersuchungen nicht vertraut zu sein scheinen, so es gestattet, etwas ausführlicher hierüber zu berichten

Wir müssen aber gleich vorausschicken, dass nur in Nummer 2 e Concentration der Tanninlösung, nämlich 40 *g* Tannin im Liter asser, angegeben ist, dass dagegen die Concentration der Eisenlösungen rchweg fehlt.

1. Eisenvitriol und Tanninlösung (Eisen : Tannin = 56 : 636, entsprechend dem vermeintlichen Tannat von Pelouze), scheiden an der Luft ein gerbsaures Eisen aus. In 3 Zeiträumen von je $1^1/_2$ Monaten wird dieses gerbsaure Eisen durch Filtration gewonnen und analysirt, es hat in allen 3 Fällen gleiche Zusammensetzung, nämlich 5,88 % Fe und enthält $^1/_{48}$ des Eisens als Oxydul.

   Die Untersuchungen dehnten sich auf $4^1/_2$ Monate aus, und während dieser Zeit hatte sich keine Spur von Gallussäure gebildet.

   Schluttig und Neumann finden in dem aus Eisenvitriol und Tannin hergestellten gerbsauren Eisen mehr Fe, nämlich 6,35 %, und, wenn der Lösung vor Aussetzen an der Luft Salzsäure zugefügt wurde, 4,82 % Fe.

   Die Untersuchungen von Schluttig und Neumann dehnen sich nur auf einen Monat aus; wieviel Oxydul im Tannat, und ob Gallussäure sich bildete, bleibt unbeantwortet. Es scheint uns ganz selbstverständlich, dass diese Bestimmungen nicht übereinstimmen können und auch werthlos sind, da ja die Vitriollösung, auch ohne Tannin, unlösliches basisches Eisensalz ausscheidet, dessen Menge von der Concentration abhängt. Der Nachweis, dass keine Gallussäure sich bildete, ist aber von Wittstein durchaus überzeugend erbracht (wiederholte Entfernung der Gerbsäure durch Hausenblase, Ausbleiben jeder dunklen Färbung nach Zusatz von Ferrisalz zum Filtrat.) Der Regierungsvorschlag der Commission vom 1. September 1884 enthielt zuerst den Ausdruck «30 *g* Gerbsäure» und dieser wurde

[1]) Schluttig, Mitglied der Commission vom September 1884 schreibt obiger Abhandlung über Eisengallustinten S. 43: „Uns ist diese Arbeit ittsteins bisher leider unzugänglich gewesen“.

lediglich auf Vermuthungen Schluttigs hin in 30 *g* Gerb- und Gallussäure verwandelt. Es ist aus Vorstehendem ersichtlich, dass die erste Fassung hätte bestehen können.

Es soll aber damit nicht bestritten werden, dass die Gerbsäure für sich (nicht das gerbsaure Eisen) durch die bekannten Pilze sich in Gallussäure verwandelt, wie Tieghem, Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von Beilstein u. s. w. 1868, Seite 222, nachwies.

2. Ferriacetatlösung und Tanninlösung im Gewichtsverhältniss Eisen: Tannin = 56 : 636 geben einen Niederschlag, der noch unzersetztes Tannin enthält, von dem letzteren befreit, gibt er ein Ferritannat mit 14,1 % Fe.

   Das Filtrat des Niederschlags ist noch gerbsäurehaltig und eisenhaltig; eingedampft und die freie Gerbsäure durch Alkohol entfernt, resultirt ein Tannat mit 9,38 % Eisen.

3. Stark verdünnte Ferriacetatlösung (mit unbekanntem Eisenoxydgehalt), respective Ferriacetatlösung mit 0,85 *g* Fe_2O_3, respective Ferriacetatlösung mit 6,79 *g* Fe_2O_3 geben, tropfenweise mit Tanninlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, Tannate mit 39,37 % Fe (höchster Eisengehalt!!); 35 %; 30 % Fe.

4. Gerbsäure, dazu tropfenweise Ferriacetat, bis der Niederschlag ausbleibt. Hier liegt nur eine Analyse vor, das Tannat hatte 17,5 % Eisen.

Viedt[1]) gibt auf Grund einer Analyse, deren Einzelheiten er aber verschweigt, für gerbsaures Tannin die Zusammensetzung:

100 *g* Tannin auf 17,8 *g* Eisen. Es ist nicht ersichtlich, ob es sich hier um lufttrockenes Tannin oder bei 100° getrocknetes Tannin handelt, im ersten Falle wäre der Eisengehalt circa 17,5 %, im letzteren 15,2 %.

Schluttig und Neumann[2]) finden durch ihre colorimetrische Streifenmethode auf 30 *g* bei 100° getrocknetem Tannin 6 *g* Eisen, was einem Tannat von 16,7 % Eisen entspricht.

Die colorimetrische Methode muss indessen aus folgenden Gründen zu hohe Resultate ergeben. Das Ferritannat ist blauschwarz, zu diesem ist Orange (Rostfarbe) die Complementärfarbe, beide müssen also ver-

---

[1]) Dinglers polyt. Journal **216**, 456

[2]) Seite 71 der oben citirten Abhandlung.

ɩkelnd wirken, und deshalb muss ein Ueberschuss an Eisenoxyd ebenfalls ·dunkelnd auf das Ferritannat wirken, der schwärzeste Farbenton tt daher bei einem Ueberschuss an Eisen ein.

Zur Fällung der Gerbsäure bedurften wir zunächst solcher Ferrisalze, ; keiner freiwilligen Zersetzung unterliegen, die auch, zum Kochen ıitzt, kein basisches Salz ausscheiden. Das anfänglich eingeführte ignettesalz wurde später mit Rücksicht auf freie Säuren durch Natrium-rtrat ersetzt, um die nicht beabsichtigte Bildung von saurem-wein-urem Kali auszuschliessen.

Soda, Ferrilösung und Natronacetat wurden $^{3}/_{10}$ normal hergestellt, ie Lösungen waren:

Im Liter: 1. Ferrisulfat 26,4 *g*,
2. Soda, krystallisirt 42,8 *g* = Soda calcinirt 15,9 *g*,
3. Natriumacetat 40,8 *g*,
4. Natriumtartrat $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ 4 *g*,
5. Tannin 5 *g*,
6. Normalessigsäure.

Da beim längeren Erhitzen des Tannins auf 100° eine theilweise erzetzung desselben in Kohlensäure und Wasser unter Sauerstoffauf-ahme nicht ausgeschlossen erscheint (eine Zersetzung, die sich bei 00° vollständig vollzieht), so wurde auf die Bestimmung des Wasser-:halts verzichtet, das Tannin lufttrocken verwendet und nach dem organg von Schiff die chemische Zusammensetzung der Tannate aus :r Analyse derselben ermittelt.

Ferrisulfat.

Concentrirte Ferrisulfatlösung trübt sich beim Erhitzen nicht, aber sto mehr und bei um so schwächerem Erhitzen, je verdünnter sie ist.

Eine Lösung von 2 *g* im Liter trübt sich bei 60° und scheidet im Sieden $^{3}/_{4}$ des Eisens als basisches Salz aus; um die Ausscheidung ıch beim Sieden zu verhindern, fanden wir, dass für 1 Aequivalent : 1 Aequivalent Natriumtartrat, das heisst auf 56 *g* Eisen 344 *g* Natrium-rtrat erforderlich sind; ferner, dass auf 4 Aequivalent Fe 1 Aequi-·lent Natriumtartrat nothwendig ist, um bei beliebigem Sodazusatz die llung des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur zu verhindern.

Ferriacetat.

Wir stellen es her aus 1 Aequivalent Ferrisulfat mit 1 Aequivalent Soda und nachherigem Zusatz von 1 Aequivalent Essigsäure, oder durch Mischen von 1 Aequivalent Ferrisulfat mit 1 Aequivalent Natriumacetat. Die Lösung enthält also neben dem neutralen Ferriacetat noch Na_2SO_4 oder $NaCOOCH_3$.

Verdünnte Ferriacetatlösung, welche Na_2SO_4 oder $NaCOOCH_3$ (oder andere Salze) enthält, scheidet schon in der Kälte das Eisen als basisches Salz aus. Die Ausscheidung wird verzögert durch Natriumacetatzusatz oder freie Essigsäure. So zeigten bei gewöhnlicher Temperatur:

1 *cc* Ferrisulfatlösung + 1 *cc* Natriumacetatlösung + 8 *cc* H_2O freiwillige Zersetzung nach $^1/_4$ Stunde, nach $^3/_4$ Stunden war alles Eisen unlöslich ausgeschieden.

1 *cc* Ferrisulfatlösung + 1 *cc* Sodalösung + 0,6 *cc* Essigsäure + 7 *cc* H_2O zersetzten sich freiwillig nach circa $^3/_4$ Stunden, trotz des Ueberschusses von 1 Aequivalent freier Essigsäure; mit 0,9 cc Essigsäure, also 2 Aequivalenten Ueberschuss, schied sich basisches Salz nach 2 Stunden aus. Die Ausscheidung, auch beim Kochen, unterbleibt, wenn zu 9 Aequivalenten Fe 1 Aequivalent Natriumtartrat hinzugefügt wird, (9 . 56 *g* Fe und 344 *g* Natriumtartrat); ausserdem ergab sich wieder: 4 Aequivalent Fe + 1 Aequivalent Natriumtartrat scheiden bei gewöhnlicher Temperatur kein basisches Salz aus.

Eine Ferriacetatlösung ohne Tartrat oder ohne freie Essigsäure, wenn sie auch für sich im Laufe mehrerer Stunden kein Eisen ausscheidet, erleidet beim Filtriren durch Papier einen Eisenverlust, indem die Pflanzenfaser Eisenhydroxyd zurückbehält.

Auch das basische Ferriacetat des liquor ferri acetici der Pharmakopoee besitzt die Eigenschaft, in ganz reinem Zustande basisches Salz auszuscheiden, eine Zersetzung, deren Ursache so gut wie unbekannt ist.[1] Da wir in beliebigen Gerbsäurelösungen mit beigemengten organischen und anorganischen Salzen zu rechnen haben, und diese eine freiwillige Ausscheidung von basischem Eisenoxyd herbeiführen, so können die durch Eisenacetat erhaltenen Niederschläge kein Maass für die Gerbsäure bilden.

---

[1]) Vergl. auch Repertorium für die Pharmacie von Dr. Buchner (3) I. S. 289. Ueber die freiwillige Zersetzung des liquor ferri acetici und der Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothii.

Von diesem Gesichtspunkt aus muss auch die sehr beliebte Art verurtheilt werden, die Gerbsäure nach dem Volumen des Niederschlags zu berechnen, der bei Zusatz von Ferrichlorid und Natriumacetat sich ergibt.[1]) Frei von den genannten Fehlern sind Fällungen mit obigen weinsauren Eisenlösungen; aber alle unsere Versuche, eine vollständige Fällung des Tannins mit ihnen zu erzielen, schlugen fehl; es zeigte sich stets (was auch Wittstein bei seinen Fällungen constatirte), dass die Filtrate noch Tannin enthielten; insbesondere erhielten wir bei stark verdünnten Gerbsäurelösungen, zum Beispiel mit 0,005 % Gerbsäure, keine Fällungen mehr. Die in den Werken der analytischen Chemie[2]) verbreitete Ansicht, dass Gerbsäure mit Ferrisalzen schwarze Niederschläge ergebe, ebenso die Ansicht, dass Gerbsäure mit Ferrosalzen keine Färbung[3]) aufweise, ist irrig, so gibt Ferriacetat mit Gerbsäure und ebenso mit Gallussäure je nach der Concentration bald einen schwarzen Niederschlag, bald nur schwarze Färbung[4]); ferner gibt Gerbsäure mit Ferroacetat einen schwarzen Niederschlag; um letzteres zu constatiren, lösten wir Eisenpulver in Essigsäure unter Abschluss der Luft durch Kohlensäure und fügten, ebenfalls unter Luftabschluss, Tannin hinzu.

Nach mancherlei vergeblichen Versuchen und quantitativen Analysen gelang es uns endlich, eine vollständige Fällung des Tannins zu erreichen mittelst eines Ferritannats, das zum Unterschied von den bisherigen Eisentannaten frei von Ferrosalz war.

Wie genau die Ausfällung ist, möge folgendes Beispiel zeigen:

1 Tropfen obiger Tanninlösung mit 5 *cc* Wasser gibt eine Lösung mit 0,005 % Gerbsäuregehalt. Man gibt 1 *cc* Sodalösung und 1 *cc* Ferrisalzlösung unter jedesmaligem Schütteln hinzu; sofort fügt man 1,2 *cc* Essigsäure und 1 *cc* Natriumtartratlösung zu und schüttelt kräftig. Lässt man nun die Flüssigkeit ruhig circa 10 Minuten stehen, so klärt sich dieselbe, sie enthält an freier Säure Zehntelnormalessigsäure und einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Ferritannat. Unterlässt man den Zusatz des Tropfens Tanninlösung, so unterbleibt der Niederschlag.

---

1) Z. B. Nessler, Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, 6. Auflage S. 462.

2) Z B. Classen, Handbuch der qualitativen Analyse S. 163.

3) Z. B. Schluttig u. Neumann S. 18.

4) Ueber die Reagentien auf Gerbsäure und Gallussäure, siehe Seite 130 dieser Abhandlung.

Wie aus dem angeführten Beispiel ersichtlich, ist es zuerst erforderlich, das Natriumtannat herzustellen durch Zusatz von Soda. Auf weiteren Zusatz von Ferrisulfat zu diesem löslichen Natriumtannat bildet sich unlösliches Ferritannat; das im Ueberschuss vorhandene Ferrihydroxyd kann durch Essigsäure entfernt werden, da das Tannat in dieser unlöslich (schwerlöslich) ist.

Das Ferritannat wird auf diese Weise in einer Lösung ausgeschieden, welche an freier Essigsäure ungefähr $^1/_{10}$ normal ist und die so viel Natriumtartrat enthält, dass eine freiwillige Bildung von basischem Eisenoxyd undenkbar ist.

Das so erhaltene Ferritannat, welches seiner Entstehung nach frei von Ferrosalz sein musste, wurde auf seine Eigenschaften untersucht. Es wurden 20 *cc* Tanninlösung mit 40 *cc* Sodalösung versetzt, sodann mit 40 *cc* Ferrisulfatlösung geschüttelt und sofort eine Mischung von 100 *cc* Wasser + 40 *cc* Normalessigsäure + 40 *cc* Natriumtartratlösung hinzugegossen und wieder geschüttelt. Nach 30 Minuten wurde filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat eisenfrei war. (Prüfung mit Rhodankalium.)

Ersetzte man das Tannin durch Wasser und verfuhr man ebenso, so erhielt man eine vollkommen klare, durchaus haltbare Eisenlösung. Der Rückstand war also Ferritannat.

1. Da der Rückstand nunmehr mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen kein Eisen mehr im Filtrat zeigte, so folgt, dass das Ferritannat unlöslich in kaltem und heissem Wasser ist. Für seine Salze gibt Wittstein eine Löslichkeit in kaltem Wasser von 1 : 14500 an, in kochendem Wasser sei die Löslichkeit derselben grösser.

2. Ungefähr $^1/_4$ des Niederschlags wurde mit Normalammoniak versetzt, öfters geschüttelt und nachher filtrirt. Das Filtrat war bräunlich, mit HCl und Rhodankalium versetzt zeigten sich nur Spuren von Fe, nach dem zweimaligen Auswaschen mit Normalammoniak war das Filtrat eisenfrei, es zeigte gelbliche Farbe, gab bei 100° eingedampft einen braunen Rückstand, der sich in Wasser löste, mit Ferriacetat aber keine Veränderung zeigte. Auswaschen des Niederschlags mit heissem Normalammoniak gab ein intensiver gefärbtes Filtrat, das ebenfalls als eisenfrei bezeichnet werden konnte.

Der Rückstand hatte durch Behandlung mit Ammoniak einen schwachen Stich in's Bräunliche bekommen, der durch Auswaschen mit Normalessigsäure wieder verschwand.

Da die Spuren Eisen — wie die späteren Versuche ergaben — on Gallussäure herrühren, durch welche das Tannin verunreinigt war, o folgt:

Ferritannat wird durch Ammoniak zwar zersetzt, wobei ein kleiner 'heil des Eisens als unlösliches Hydroxyd ausgeschieden wird, Eisen eht aber nicht in Lösung. Die Lösung wird durch zersetzte Gerbäure gelblich gefärbt

Soda und Natronlauge zeigten dasselbe Verhalten: Kein Ueberang von Eisen in's Filtrat, aber zum Unterschied von Ammoniak vollständige Ueberführung des Eisens in unlösliches Hydroxyd.

3. Wieder wurde ungefähr $^1/_4$ des früheren Niederschlags verendet und mit 20 *cc* $^3/_{10}$ Normalessigsäure behandelt und filtrirt; das 'iltrat zeigte einen ganz unbedeutenden Stich in's Blauschwarze (von allussäure herrührend) und enthielt Fe; nach zweimaligem Auswaschen nit $^3/_{10}$ Normalessigsäure zeigte das Filtrat etwas weniger Eisen; nach uswaschen mit Normalessigsäure ergaben sich aber ganz beträchtliche Iengen Eisen; das Filtrat war gelb gefärbt, mit $CaCO_3$ versetzt zeigte s eine kaum merkbare Spur einer schwärzlichen Färbung, konnte somit ls tanninfrei bezeichnet werden.

Das erhaltene Ferritannat ist also in Normalessigäure leicht löslich, aber nur Eisen, nicht Tannin, geht n Lösung.

Aus diesem Verhalten schlossen wir, dass das vorliegende Ferriannat ein basisches Salz war, die Verbindung eines noch unbekannten, n Normalessigsäure löslichen Ferritannats mit $Fe(OH)_3$.

Diese Vermuthungen rechtfertigten die weiteren Untersuchungen.

Von seinen 8 Salzen sagt Wittstein in seinen Folgerungen: Die Essigsäure wirkt nur gering lösend auf das gerb-saure Eisenoxyd«, r begeht aber dabei den Fehler, Eigenschaften, die er an einem Ferriannat von 18,75 % Fe_2O_3 beobachtete, sofort zu verallgemeinern. Von einen 8 Salzen sind nach meinen Untersuchungen alle mit über 21 % e_2O_3 in Normalessigsäure leicht löslich, und auch die andern lösen sich verdünnter Essigsäure [1]. Ein weiterer Mangel seiner Untersuchungen t, dass er Verunreinigungen durch mit gefälltes gallussaures Eisen usser Acht lässt.

[1]) Zum Beispiel in acidum aceticum dilutum vom specifischen Gewicht 1.041.

Ein kleiner Theil des Ferritannats wurde in Salzsäure gebracht, in der er sich mit goldgelber Farbe löste. Noch ehe die Lösung vollständig erfolgte, wurde von der klaren Lösung ein Theil mit Ferridcyankalium versetzt; es entstand sofort weder ein blauer Niederschlag noch Blaufärbung; wohl aber nach kurzer Zeit. Ich schliesse daraus, dass das Tannat ganz frei von Oxydul ist, und dass die Bildung von Oxydul erst nachträglich nach dem Lösen in HCl eintrat, wobei in der sauren Lösung die gelöste Gerbsäure reducirend auf das Oxyd einwirkt. Man kann dies auch experimentell beweisen, indem man Ferrisulfat mit Salzsäure und Ferridcyankalium versetzt und nun Tannin zugibt, es zeigt sich dann nach sehr kurzer Zeit Oxydul.

Bei einem Ferritannat mit 8,4 % Fe_2O_3 findet Wittstein, dass $^1/_{48}$ des Eisens als Oxydul vorhanden ist. Da die Bildung der Tannate bei Wittstein mit gleichzeitigem Auftreten von freier Säure verknüpft ist, so möchte ich nicht die Möglichkeit bestreiten, dass sich Oxydul im Niederschlag befindet. Gleichwohl ist aber seine Bestimmung der Menge von Oxydul nicht einwandsfrei, da sich das Oxydul auch erst nachträglich in der salzsauren Lösung bilden kann, ohne in der festen Substanz gewesen zu sein. Wittstein löst nämlich 1,2 *g* getrocknetes gerbsaures Eisen in Salzsäure, versetzt mit Schwefelwasserstoff, verwandelt den ausgeschiedenen Schwefel in schwefelsauren Baryt und berechnet daraus das Oxydul.

Normales Ferritannat.

Durch fortgesetztes Auswaschen des basischen Ferritannats mit Normalessigsäure wäre es möglich gewesen, das normale Salz zu erhalten. Um diesen Umständlichkeiten aus dem Wege zu gehen, wurde die maximale Quantität Essigsäure bestimmt, bei deren Vorhandensein eine sehr verdünnte Tanninlösung noch einen Niederschlag von gerbsaurem Eisen ergab.

Es zeigte sich, dass das Kochen die Bildung des Ferritannats wesentlich erleichtert, so dass eine oft scheinbar nicht vorhandene Ausfällung erst durch Kochen vollständig wird. Der Ueberschuss an freier Säure durfte so reichlich bemessen werden, dass auch ohne Natriumtartrat, bei 5 Minuten langem Kochen, keine freiwillige Zersetzung eintrat. Es zeigte sich aber auch, dass das Natriumtartrat (in obiger Menge zugesetzt) von gar keinem Nachtheil für die Fällung ist.

Mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Essigsäure und auf das pätere Auswaschen des Filters schien uns der Natriumtartrat-Zusatz nothwendig.

Das Verfahren gibt folgende Tabelle:

	Essigsäure mit Titer 6.					Berechneter Titer	Gekocht, sofort oder nach mehreren Minuten
Tannin	Wasser *cc*	Soda *cc*	Ferrisulfat *cc*	Natriumtartrat *cc*	Essigsäure *cc*		
2 Tropfen	5	1	1	1	4	2	schw. Niedersch.
2 „	5	1	1	1	6	2.5	schw. Niedersch.
2 „	5	1	1	1	8	3	kein Niedersch.
2 „	5	1	1	1	10	3.5	kein Niedersch.

Bei der ersten Horizontalreihe wurden 2 Tropfen Tannin mit 5 *cc* H_2O verdünnt, mit 1 *cc* Sodalösung geschüttelt, 1 *cc* Ferrisulfatlösung zugegeben, wieder geschüttelt und nun 1 *cc* Natrium-Tartratlösung und 4 *cc* Essigsäure zugefügt und gekocht. Aus der Tabelle folgt, dass das Ferritannat unlöslich in Essigsäure mit Titer 0 bis 2,5 ist; dagegen löslich in stärkerer Essigsäure; und nun richteten wir die Ausfällung des Ferritannats so ein, dass sie in einer Flüssigkeit mit freier Essigsäure vom Titer 2 erfolgte, wobei wir statt der Normalessigsäure Essigsäure vom Titer 6 verwendeten.

20 *cc* Tanninlösung + 10 *cc* Sodalösung + 10 *cc* Ferrisulfatlösung + 25 *cc* Essigsäure + 10 *cc* Natriumtartratlösung ergaben, wie früher behandelt, gerbsaures Eisen, das in kaltem und warmem Wasser, in kalter und warmer Normalessigsäure unlöslich war.

Bei 100° und ebenso bei 110 bis 120° wog der Niederschlag 0,1051 *g* und enthielt 0,0226 *g* Fe_2O_3 = 0,0158 *g* Fe, enthielt also 15,0% Fe. Ersetzte man die 20 *cc* Tannin durch 10 *cc* Tanninlösung + 10 *cc* H_2O, oder 5 *cc* Tanninlösung + 15 *cc* H_2O, so verhielten sich die gefundenen Eisenmengen wie 2 : 1 : $^1/_2$, waren also proportional den vorhandenen Tanninmengen. Der Niederschlag hatte demnach die Zusammensetzung:

	gefunden		berechnet
Ferritannat	100	$(C_{14}H_7O_9)Fe$	100
Eisen	15,0	Fe	14,9

Mit Rücksicht auf die späteren Salze geben wir dem Tannat die Formel

$$C_{14}H_9O_9(FeO) = (C_{14}H_7O_9)Fe + H_2O$$

und fassen es als Tannin auf, in welchem der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch die einwerthige Gruppe FeO ersetzt ist.

Die Bezeichnung normales Eisensalz behalten wir bei, um eine kurze, unterscheidende Benennung vor den andern Salzen zu haben.

Trennung des gallussauren vom gerbsauren Eisen.

Ich beschränke mich hier darauf, das zur Fällung der Gerbsäure Nothwendige mitzutheilen, und verzichte, bei dieser Abhandlung auf die anderen phenolartigen Verbindungen einzugehen, welche schwärzliche Eisensalze bilden. (Zum Beispiel Pyrogallol, Brenzcatechin, Protocatechinsäure, Pyrogallolcarbonsäure, Pyrogallolsulfonsäure etc.)

Das gallussaure Eisen ist leicht und vollständig löslich in Normalessigsäure mit blauschwarzer Farbe, auch leicht und vollständig löslich in Alkalien (NH_3, NaOH, Na_2CO_3) mit rothschwarzer Farbe.

Es folgt hieraus, dass das nach obigem Verfahren gewonnene Ferritannat frei von Gallussäure ist, und dass die Verunreinigungen mit Gallussäure sich durch Schwärzung des Filtrates kenntlich machen.

Reagens auf Gerbsäure und Gallussäure.

Eine stark verdünnte Gerbsäurelösung gibt, tropfenweise mit Ferrisalz versetzt, keinen Niederschlag, gleiches trifft auch bei einer concentrirten Gerbsäurelösung zu, da das gerbsaure Eisen leicht und vollständig löslich ist in freier Gerbsäure. Nun verhält sich die Gallussäure ganz ebenso, so dass die Schwarzfärbung kein Kriterium für Gerbsäure abgibt.

Ich theile in folgendem 2 Reagentien auf Gerbsäure mit, deren Zuverlässigkeit ich mannigfach erprobt.

Reagens 1.

Lösungen 1. Eisenlösung mit 20 *g* Ferrisulfat im Liter.

2. Sodalösung mit 28 *g* krystallisirter Soda im Liter.
3. Essigsäure vom specifischen Gewicht 1,04 (acidum aceticum dilutum) mit 5 *g* Natriumtartrat im Liter.

Die Gerbsäurelösung ist zuvor so weit zu verdünnen, dass sie, tropfenweise mit der Eisenlösung versetzt, schliesslich eine Farbenänderung

m Reagircylinder erzeugt, die noch eine (wenn auch sehr geringe) Durchsicht gestattet.

Bei circa 10 *cc* Gerbsäurelösung und einem Reagircylinder von etwa 2 *cm* Durchmesser wird es sich dabei um 2 bis 5 Tropfen handeln.

Auf ungefähr 10 *cc* Gerbsäurelösung fügt man nun tropfenweise so viel Eisenlösung zu, bis keine wesentlich stärkere Schwarzfärbung mehr erfolgt. Hierbei kommt es auf einen Tropfen mehr oder weniger nicht an, (im Allgemeinen werden 2 bis 5 Tropfen erforderlich sein). Man fügt nun eben so viele Tropfen der Lösung 2 hinzu und doppelt so viel Tropfen von Lösung 3 (also zum Beispiel 4 Tropfen Eisensalz, 4 Tropfen Soda, 8 Tropfen Essigsäure). Nach dem Schütteln und Stehenlassen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Man kann nach etwa 10 Minuten zum Kochen erhitzen, ohne dass der Niederschlag verschwindet. Gallussäure ebenso behandelt, zeigt keinen Niederschlag.

Die Reaction ist so empfindlich, dass sie noch 0,001 % Gerbsäure anzeigen kann.

Da man die Gerbsäurelösung auch vor Zusatz der Eisenlösung mit Soda versetzen kann, so ist man von der oft lästigen Erfüllung der Bedingung, dass die Gerbsäurelösung schwach sauer oder neutral sein soll, enthoben.

Reagens II.

Dieses beruht darauf, dass eine Leimlösung das in Lösung befindliche gerbsaure Eisen niederzuschlagen im Stande ist. Wir verwenden eine Leimlösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur **wasserlöslich** ist, indem wir den Leim in Eisessig lösen.

Lösungen 1) 10 *g* Ferrisulfat + 15 *g* Natriumacetat + 1,7 *g* Natriumtartrat im Liter;

2) 1,25 *g* Gelatine in Eisessig gelöst. 1,25 *g* Gelatine werden in 125 *cc* heissem Wasser gelöst und 875 *cc* Essigsäure vom specifischen Gewichte 1,064 zugefügt.

Zu 10 *cc* der Gerbsäurelösung fügt man wieder tropfenweise Eisenlösung 1, bis keine wesentlich stärkere Schwarzfärbung mehr eintritt, sodann eben so viel Tropfen von Lösung 2 und schüttelt; nach kurzer Zeit fällt die Gerbsäure als flockiger, blauschwarzer Niederschlag aus.

Schliesslich sei noch eine Reaction erwähnt, die auf der Oxydation der Gerbsäure beruht, und bei der nur eine Lösung mit 20 *g* Ferrisulfat im Liter zur Anwendung kommt. Die Gerbsäure-, respective Gallussäurelösung ist hierbei vorher zu verdünnen, wie es bei Reagens I angegeben wurde.

Fügt man dann zu circa 10 *cc* der schwach sauren oder neutralen Lösung 1 Tropfen der Eisenlösung, so gibt Gallussäure eine Schwärzung, welche sofort in gelb übergeht, Gerbsäure dagegen eine bleibende Schwärzung.

Würde man statt Ferrisulfat Ferriacetat nehmen, so bliebe die Schwärzung auch bei Gallussäure bestehen.

Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass die Griessmayer'sche Reaction [1]) keinen Aufschluss gibt über das Vorhandensein der Gerbsäure, da diese Reaction sich auch bei Gallussäure einstellt.

Die basischen Ferritannate.

Diese Salze können als Verbindung des normalen Ferritannats $(C_{14} H_7 O_9) Fe$ mit Eisenhydroxyd aufgefasst werden, oder als Verbindungen, in denen neben dem Wasserstoffatom des Carboxyls auch Wasserstoffatome der Hydroxyle durch $Fe O$ ersetzt sind, zum Beispiel

$$(C_{14} H_7 O_9) Fe + 3 Fe (O H)_3 = (C_{14} O_9 H_6) (Fe O)_4 + 5 H_2 O.$$

Wir konnten basische Salze herstellen, die im Molecül Tannin 2, 3, 4, 5 Atome Fe enthielten. Mit Mehraufnahme von Fe vollzog sich auch ein Farbenwechsel von blauschwarz, nach echtschwarz zu braunschwarz.

Für die Färberei ist es wichtig, dass diese Färbungen waschecht sind und dass sie durch Behandeln mit Ammoniak und nachheriges Behandeln mit verdünnter Essigsäure keine Einbusse erleiden. In Anbetracht dessen, dass die Zusammensetzung der basischen Salze mit der Concentration der zur Fällung verwendeten Eisensalze wechselt, kann man diese Salze auch als blosse Mischungen des normalen mit Eisenhydroxyd auffassen.

---

[1]) Classen, Handbuch der qualitativen Analyse. 5. Auflage. S. 163.

Herstellung der basischen Salze mit Hülfe der Lösungen auf Seite 723.

10 *cc* Tanninlösung wurden mit 10 *cc* Wasser verdünnt, 10 *cc* Sodalösung und hernach 10 *cc* Eisenlösung zugefügt. Sofort wurde mit 30 *cc* Normalessig und 10 *cc* Natrontartratlösung versetzt.

Die kräftig geschüttelte Flüssigkeit wurde nicht erwärmt, sondern eine halbe Stunde bei Seite gestellt, dann mit 20 *cc* Natriumtartrat und 40 *cc* Soda geschüttelt und kalt filtrirt.

Wurden die 10 *cc* Tanninlösung durch 10 *cc* Wasser ersetzt, so war die am Schluss erhaltene Flüssigkeit ganz klar und blieb es auch dauernd.

Die 10 *cc* Tanninlösung wurden später der Reihe nach ersetzt durch 5 *cc* Tannin und 5 *cc* Wasser; 2,5 *cc* Tannin und 7,5 *cc* Wasser. Die erhaltenen basischen Salze hatten procentisch ganz verschiedene Zusammensetzung. Je grösser der Ueberschuss an Ferrisulfat war, um so eisenreicher war das gerbsaure Tannin.

Da bei Herstellung des normalen Ferritannats die Bildung der basischen Salze vorausgeht, und diese einen weit grösseren Eisengehalt besitzen als jenes, so ist ersichtlich, dass bei unserer Herstellung des normalen Tannats beträchtlicher Eisenüberschuss erforderlich ist.

Lösungen zur quantitativen Gerbsäurebestimmung.

1) 50 *cc* der zu untersuchenden Gerbsäurelösung.
2) 1 *l* Sodalösung ($^1/_2$ normal) mit 71,3625 *g* krystallisirter Soda.
3) 1 *l* Eisenlösung (nicht unter $^1/_2$ normal) mit 50 *g* reinem Ferrisulfat[1]) [oder auch mit entsprechenden Mengen von Eisenalaun oder Eisenchlorid].
4) 1 *l* essigsaures Natriumtartrat mit Säuretiter 6 und 5 *g* Natriumtartrat.

ad 4. In einem Liter Essigsäure von Titer 6 wurden 5 *g* Natriumtartrat kalt gelöst. Zum schnelleren Lösen kann man auch 800 *cc* Essigsäure vom Titer 7,5 mit 200 *cc* Natriumtartratlösung, welche 5 *g* Natriumtartrat enthält, mischen.

ad 3. Die Lösung des Salzes vollzieht sich in der Kälte langsam, man kann zum schnelleren Lösen die Literflasche in warmes Wasser stellen; Kochen ist aber unter allen Umständen zu vermeiden. Die Lösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

[1]) Ferrum sulfuricum pur. oxydat. Merck, Darmstadt. Obige Eisenlösung war 0,566 normal.

Es ist streng darauf zu achten, dass die Sulfatlösung mindestens äquivalent der Sodalösung ist; 10 *cc* Ferrilösung und 10 *cc* Sodalösung gekocht und filtrirt dürfen im Filtrat keine Soda aufweisen. (Methylorange nicht echt gelb, sondern orange oder rosa). Ist nämlich Soda vorhanden, so bleibt ein Theil des Natriumtannats bei Zusatz des Eisensalzes selbstverständlich unzersetzt.

Eine weitere Probe für die Brauchbarkeit der Lösungen ist: 50 *cc* Wasser + 10 *cc* Sodalösung + 10 *cc* Eisenlösung geschüttelt und sofort mit 25 *cc* essigsaurem Natriumtartrat versetzt, müssen eine klare Lösung ergeben, die auch nach 5 Minuten langem lebhaftem Kochen unverändert bleibt.

ad 1. Die Gerbsäurelösung darf neutral, schwach sauer (ja sogar schwach alkalisch) sein. Sie ist soweit zu verdünnen, dass das beim Glühen schliesslich erhaltene Eisenoxyd 50 *mg* nicht übersteigt, was einem Gerbsäuregehalt von 0 bis 0,4 % entspricht.

Verfahren zur quantitativen Gerbsäurebestimmung.

50 *cc* der Gerbsäurelösung werden in einem $^1/_4$-Literkolben erst mit 10 *cc* Sodalösung, dann mit 10 *cc* Eisenlösung geschüttelt (CO_2 Entwicklung!), und nun sofort mit 25 *cc* essigsaurem Natriumtartrat versetzt und kräftig geschüttelt. Es kann nun sofort oder erst später der Kolbeninhalt zum Kochen erhitzt werden. Nach 1 Minute lebhaften Kochens wird zum Filtriren geschritten.

Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat eisenfrei ist (Salzsäure + Rhodankalium).

Nach dem Trocknen wird der Rückstand geglüht und gewogen, sein Gewicht mit $\frac{321,22 \cdot 0,7001}{56} = 4,024$ multiplicirt gibt den Gerbsäuregehalt für 50 *cc* Gerbsäurelösung.

Mit diesen Lösungen lieferten zum Beispiel 50 *cc* Tanninlösung, welche pro Liter 4 *g* lufttrockenes Tannin enthielten 43,2 *mg* Fe_2O_3, das Tannin enthielt also 86,91 % Gerbsäure.

Wollte man der Bestimmung der Gerbsäure durch Hautabsorption beitreten und die Untersuchungen von Schiff über die Gerbsäure als Digallussäure mit dem Moleculargewicht 321,22 ignoriren, so müsste man statt des Factors 4,024 einen etwas kleineren einführen.

Stuttgart-Cannstatt, August 1902.

Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der Maassanalyse.

Von

Schlossberg.

Von der Erwägung ausgehend, dass Braunstein mittelst Wasserstoffsuperoxyds sich maassanalytisch bestimmen lässt, war die Annahme sehr nahe liegend, dass auch die anderen Salze des Mangans nach Ueberführung derselben in die betreffenden Oxyde sich feststellen lassen werden.

Da das Blei in Bezug auf seinen chemischen Charakter dem Mangan vielfach ähnlich ist, wurden auch die Bleisalze in den Kreis der Untersuchungen gezogen und in ähnlicher Weise wie die Mangansalze bestimmt.

Bestimmung des Mangans in Mangansalzen mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

Am leichtesten lässt sich das Metall in Mangansuperoxyd überführen durch Erwärmen der betreffenden Lösung mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser:

$$MnSO_4 + 2\,KOH + Br_2 = K_2SO_4 + 2\,HBr + MnO_2,$$

ferner durch Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte:

$$MnSO_4 + 2\,KOH + H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,H_2O + MnO_2.$$

Da die letztere Ueberführung für diesen Zwek geeignet schien, wurde daher das Wasserstoffsuperoxyd zur Fällung des Mangansuperoxyds gewählt. Versuche, das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Abkochen zu zerstören, scheiterten in Folge gegenseitiger Zersetzung. Daher wurde das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd nicht entfernt, sondern gleich nach dem Einwirken verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzugesetzt und der Niederschlag von Mangansuperoxyd in weiteren 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung aufgelöst.

Wenn man nun den Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd durch übermangansaures Kali bestimmt, so muss sich der Mangangehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit ergeben, was aus folgender Erwägung hervorgeht.

Von den gebrauchten Mengen des Wasserstoffsuperoxyds dient der eine Theil zur Bildung von Mangansuperoxyd, der andere gleich grosse Theil zum Zersetzen desselben. Es musste die angewandte Menge durch zwei dividirt werden, um die dem Mangangehalt äquivalente Menge Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten. Auf diesem Wege lässt sich das Mangan sicher bestimmen.

Zur Controle diente die Bestimmung des Mangans in einem anderen abgemessenen Theil der Lösung nach der gewöhnlichen Methode durch Natriumcarbonat.

I. Analyse: 50 *cc* der Mangansulfatlösung enthalten:
$0,1910\,g$ $Mn_3O_4 = 0,1376\,g$ Mn.

II. Analyse: 50 *cc* obiger Manganlösung enthalten:
$0,1917\,g$ $Mn_3O_4 = 0,1380\,g$ Mn.

I. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* einer Mangansulfatlösung,
« 100 « der Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,0 *cc* Kaliumpermanganat
$1000\,cc$ $KMnO_4 = 10,17\,g$ Fe
755 « « $= 1000\,cc$ H_2O_2.
Gefunden: 0,1385 *g* Mn.

II. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,1 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: 0,1383 *g* Mn.

III. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,1 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: 0,1383 *g* Mn.

Das Mittel aus den maassanalytischen Bestimmungen des Mangans mittelst Wasserstoffsuperoxyds in 50 *cc* obiger Manganlösung ergab: **0,1384 *g* Mn.**

Das Mittel aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen des Mangans mittelst Natriumcarbonats hat in 50 *cc* der Lösung ergeben:

0,1378 *g* Mn.

Differenz = 0,0006 = 0,43 %.

Mithin hat die Wasserstoffsuperoxydmethode um 0,43 % mehr ergeben als die gewichtsanalytische.

Die Befürchtung, dass die aus den Chloridverbindungen beim Lösen des Mangansuperoxyds durch Zusatz von Schwefelsäure frei werdende

Salzsäure wegen ihrer lösenden Wirkung auf Mangansuperoxyd ungenaue oder gar falsche Resultate liefern könnte, hat sich als unzutreffend erwiesen, weil es sich im vorliegenden Versuche um sehr kleine Quantitäten von Salzsäure handelt, welche die Resultate in keiner Weise beeinträchtigen. Die Ausführung geschieht in analoger Weise wie beim Mangansulfat.

Wie die Versuche zeigten, lässt sich das Mangan auch in diesem Falle leicht und bequem feststellen. Doch spielt hier die Concentration des Wasserstoffsuperoxyds eine sehr wichtige Rolle, da ein grosser Ueberschuss desselben schädlich wirkt.

I. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* einer Manganchlorürlösung,
« 100 « der Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,2 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1356** *g* **Mn.**

II. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,0 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1361** *g* **Mn.**

III. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,9 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1363** *g* **Mn.**

Die gewichtsanalytisch erzielten Werthe entsprachen völlig den auf maassanalytischem Wege erhaltenen.

I. Analyse: 50 *cc* der obigen Manganlösung enthalten:
0,1363 *g* Mn.

II. Analye: 50 *cc* derselben Manganlösung enthalten:
0,1370 *g* Mn.

Das Mittel aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen des Mangans in 50 *cc* einer Manganchlorürlösung ergab **0,1366** *g* **Mn.**

Zur Controle diente die Bestimmung des Mangans in einem anderen abgemessenen Theil der Lösung nach der gewöhnlichen Methode durch Natriumcarbonat.

I. Analyse: 50 *cc* der Mangansulfatlösung enthalten:
0,1910 *g* Mn_3O_4 = 0,1376 *g* Mn.

II. Analyse: 50 *cc* obiger Manganlösung enthalten:
0,1917 *g* Mn_3O_4 = 0,1380 *g* Mn.

I. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* einer Mangansulfatlösung,
« 100 « der Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,0 *cc* Kaliumpermanganat
1000 *cc* $KMnO_4$ = 10,17 *g* Fe
755 « « = 1000 *cc* H_2O_2.
Gefunden: 0,1385 *g* Mn.

II. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,1 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: 0,1383 *g* Mn.

III. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,1 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: 0,1383 *g* Mn.

Das Mittel aus den maassanalytischen Bestimmungen des Mangans mittelst Wasserstoffsuperoxyds in 50 *cc* obiger Manganlösung ergab: **0,1384** *g* **Mn.**

Das Mittel aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen des Mangans mittelst Natriumcarbonats hat in 50 *cc* der Lösung ergeben:

0,1378 *g* **Mn.**

Differenz = 0,0006 = 0,43 %.

Mithin hat die Wasserstoffsuperoxydmethode um 0,43 % mehr ergeben als die gewichtsanalytische.

Die Befürchtung, dass die aus den Chloridverbindungen beim Lösen des Mangansuperoxyds durch Zusatz von Schwefelsäure frei werdende

lzsäure wegen ihrer lösenden Wirkung auf Mangansuperoxyd ungenaue er gar falsche Resultate liefern könnte, hat sich als unzutreffend eresen, weil es sich im vorliegenden Versuche um sehr kleine Quantiten von Salzsäure handelt, welche die Resultate in keiner Weise benträchtigen. Die Ausführung geschieht in analoger Weise wie beim anganşulfat.

Wie die Versuche zeigten, lässt sich das Mangan auch in diesem alle leicht und bequem feststellen. Doch spielt hier die Concentration es Wasserstoffsuperoxyds eine sehr wichtige Rolle, da ein grosser 'eberschuss desselben schädlich wirkt.

I. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* einer Manganchlorürlösung,
« 100 « der Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,2 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1356** *g* **Mn.**

II. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,0 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1361** *g* **Mn.**

III. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung,
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 20,9 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1363** *g* **Mn.**

Die gewichtsanalytisch erzielten Werthe entsprachen völlig den auf laassanalytischem Wege erhaltenen.

I. Analyse: 50 *cc* der obigen Manganlösung enthalten:
0,1363 *g* Mn.

II. Analye: 50 *cc* derselben Manganlösung enthalten:
0,1370 *g* Mn.

Das Mittel aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen des langans in 50 *cc* einer Manganchlorürlösung ergab **0,1366** *g* **Mn.**

Das Mittel aus den maassanalytischen Bestimmungen des Mangans in 50 *cc* derselben Manganlösung mittelst Wasserstoffsuperoxyds ergab: **0,1360** *g* **Mn.**

Differenz: 0,0006 = 0,44 %.

Mithin ist mittelst Wasserstoffsuperoxyds um 0,44 % Mn weniger gefunden worden als gewichtsanalysisch mit Natriumcarbonat.

Bestimmung des Mangans bei Gegenwart anderer Salze mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

Die bisherigen Versuche wurden nur an reinen Mangansalzen ausgeführt. Es war aber von Wichtigkeit, zu erfahren, ob die Anwesenheit freier Salzsäure oder ein grosser Ueberschuss anderer Chlorverbindungen hinderlich sei, weil das Mangan in den meisten Fällen in einer salzsauren Lösung oder bei Anwesenheit von überschüssigen Chloriden zu bestimmen ist. In der That zeigte es sich auch, dass ein grosser Ueberschuss an Salzsäure schädlich ist, jedoch lässt sich dieselbe durch Abdampfen auf dem Wasserbade beseitigen. Grössere Schwierigkeiten zeigten sich, wenn erhebliche Mengen von Chlorverbindungen zugegen waren.

Zu 50 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung wurden 2 *g* Chlorkalium hinzugefügt. Durch Zusatz von 2 *cc* concentrirter Schwefelsäure wurde die Salzsäure frei gemacht und konnte durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt werden.

Die dabei erzielten Resultate sind recht genau ausgefallen und stimmten mit den bei reinen Manganlösungen gefundenen gut überein.

I. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 2 *g* KCl.
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,1 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1358** *g* **Mn.**

II. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 3 *g* KCl.
« 100 « « Wasserstoffsuperoxydlösung.
Verbraucht: 21,0 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1361** *g* **Mn.**

III. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 3 *g* KCl,
" 100 " " Wasserstoffsuperoxydlösung.

Verbraucht: 21,3 *cc* Kaliumpermanganat.
Gefunden: **0,1354** *g* **Mn.**

50 *cc* reine Manganchlorürlösung enthalten im Durchschnitt
0,1360 *g* **Mn.**

Bei Gegenwart von Chlorkalium in derselben Anzahl von Cubikcentimetern obiger Manganlösung wurden gefunden im Durchschnitt
0,1358 *g* **Mn.**

Mithin ist in einer mit Chlorkalium versetzten Manganlösung um 0,15 % Mn weniger gefunden worden als in reiner Manganlösung.

Bestimmung des Mangans bei Gegenwart von Eisensalzen mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

Da Mangan am häufigsten zu bestimmen ist, wenn Eisensalze zugegen sind, speciell in den Hüttenwerken, wo es sich darum handelt, nur kleine Quantitäten, etwa 1 Mn: 20 Fe nachzuweisen, wurden auch diese Versuche dem entsprechend ausgeführt, indem 50 *cc* der Manganlösung mit 10 *cc* der käuflichen Eisenchloridlösung versetzt wurden. Versuche, die Salzsäure in derselben Weise wie bei den Kaliumsalzen frei zu machen, hatten keinen Erfolg. Daher wurde das Eisen nach der bekannten Methode mit Natriumcarbonat und Natriumacetat abgeschieden.

Wenn auch die Resultate bei den mit Eisenchloridsalzen versetzten Manganlösungen die erwarteten Hoffnungen nicht ganz erfüllt haben, so ist doch durch die Versuche gezeigt worden, dass auch in diesem Falle das Mangan sich bis auf 2 *mg* genau bestimmen lässt. Jedenfalls hat die Bestimmung in der Praxis einen grösseren Werth, wenn es sich um eine ungefähre Manganbestimmung handelt. Es ist aber zu erwarten, dass auch durch eine weitere Vervollkommnung der Methode, worüber ich mir noch weitere Versuche vorbehalte, die ihr anhaftenden Mängel sich beseitigen lassen werden.

I. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 3 *cc* einer 10 procentigen Eisenchloridlösung.

« 100 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung.

Verbraucht: 21,5 *cc* Kaliumpermanganat.

Gefunden: 0,1348 *g* Mn.

II. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 5 *cc* derselben Eisenchloridlösung.

« 100 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung.

Verbraucht: 21,7 *cc* Kaliumpermanganat.

Gefunden: 0,1344 *g* Mn.

III. Versuch:

Angewandt: 50 *cc* der Manganchlorürlösung + 10 *cc* derselben Eisenchloridlösung.

« 100 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung.

Verbraucht: 21,8 *cc* Kaliumpermanganat.

Gefunden: 0,1340 *g* Mn.

In 50 *cc* der Manganlösung + Eisenchlorid sind enthalten im Durchschnitt **0,1344 *g* Mn.**

In 50 *cc* reiner Manganlösung sind enthalten im Durchschnitt **0,1360 *g* Mn.**

Differenz 0,0016 = 1,17 %.

Mithin ist bei Gegenwart von Eisensalzen um 1,17 % Mn weniger gefunden worden als in reiner Manganlösung. Die Bestimmung des Mangans mittelst Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Eisensalzen ist also ungenau.

Bestimmung des activen Sauerstoffs im Bleisuperoxyd und in der Mennige mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

Bekanntlich reagirt Bleisuperoxyd mit saurer Wasserstoffsuperoxydlösung analog dem Mangansuperoxyd nach der Gleichung:

$$PbO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,H_2O + O_2.$$

Es war nun sehr nahe liegend, dass Bleisuperoxyd sich in derselben Weise wie Mangansuperoxyd bestimmen lassen wird. Zunächst wurde in analoger Weise wie bei den Mangansalzen mit schwefelsaurer Wasser-

›roxydlösung gearbeitet, aber trotz erheblichen Zusatzes von stoffsuperoxyd blieb ein Theil des Bleisuperoxyds ungelöst.
ie es sich später gezeigt hat, lag die Ursache darin, dass das ich bildende Bleisulfat Bleisuperoxyd mechanisch mitriss und llständige Auflösung des letzteren verhinderte. Es darf also aus ıgeführten Grunde vor dem Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd ›chwefelsäure verwendet werden. Deshalb wurde eine salpeter-'asserstoffsuperoxydlösung dargestellt, die denselben Zweck erfüllte. ıg des Versuches verlief in derselben Weise wie bei den Mangan-

5—0,7 *g* Bleisuperoxyd wurden mit der salpetersauren Wasserstoff-ydlösung von bekanntem Gehalte versetzt. Nach erfolgter Lösung isuperoxyds wurden 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, sonst eintretenden Gelb- und Rothfärbungen, welche eine genaue ›ung der Titration erschweren, zu verhindern. Der Ueberschuss serstoffsuperoxyd wurde mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

I. Versuch:

ter des Kaliumpermanganats: 1000 *cc* $KMnO_4$ = 7,70 *g* Fe
985 *cc* $KMnO_4$ = 1000 *cc* H_2O_2.

Angewandt PbO_2 = 0,4468 *g*
« 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 24 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 6,21 %.

II. Versuch:

Angewandt PbO_2 = 0,5036 *g*
« 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 21,0 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 6,21 %.

III. Versuch:

Angewandt PbO_2 = 0,6141 *g*
« 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 14,6 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 6,18 %.

s Vergleichs-Resultate dienen die mittelst Oxalsäure erhaltenen sse:

I. Versuch:

Angewandt Bleisuperoxyd = 0,3404 *g*
« 50 *cc* Oxalsäure
Verbraucht 8,9 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 6,13 %.

II. Versuch:

Angewandt Bleisuperoxyd = 0,3637 *g*
« 50 *cc* Oxalsäure
Verbraucht 7,6 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 6,14 %.

Das Mittel aus den Bestimmungen des activen Sauerstoffs mittelst Oxalsäure ergab: **6,13 %**.

Das Mittel aus den Bestimmungen des activen Sauerstoffs im Bleisuperoxyd mittelst Wasserstoffsuperoxyds ergab: 6,20 %.
Differenz 0,07 %.

Mithin hat die Bestimmung mittelst Wasserstoffsuperoxyds um 0,07 % Sauerstoff mehr ergeben als mit Oxalsäure.

Auch der active Sauerstoff der Mennige lässt sich mittelst Wasserstoffsuperoxyds bestimmen, da sie mit Salpetersäure behandelt in Bleisuperoxyd und Bleinitrat zerfällt und sich daher in Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd ebenso wie Bleisuperoxyd löst.

Der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Kaliumpermanganat festgestellt.

I. Versuch:

Angewandt Mennige = 0,9952 *g*
« 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 34,3 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 1,64 %.

II. Versuch:

Angewandt Mennige = 1,3020 *g*
« 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 30,0 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff 1,62 %.

Controlbestimmung:

Bestimmung des activen Sauerstoffs der Mennige mittelst Oxalsäure:

I. Versuch:

Angewandt Mennige = 1,0392 *g*
« 50 *cc* Oxalsäure
Verbraucht 12,5 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff = 1,62 %.

II. Versuch:

Angewandt Mennige = 0,9929 *g*
« 50 *cc* Oxalsäure
Verbraucht 13,3 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: activer Sauerstoff = 1,61 %.

Das Mittel aus den Bestimmungen des activen Sauerstoffs in der Mennige mittelst Wasserstoffsuperoxyds ergab: **1,63** %.

Das Mittel aus den Bestimmungen des activen Sauerstoffs in der Mennige mittelst Oxalsäure ergab: **1,62** %.

Differenz: 0,01 %.

Mithin hat die Bestimmung mittelst Wasserstoffsuperoxyds um 0,01 % Sauerstoff mehr ergeben als die bisher übliche Methode mit Oxalsäure.

Bestimmung des Bleies in Bleisalzen mittelst Wasserstoffsuperoxyds.

Weitere Versuche, die Bleisalze in ähnlicher Weise wie die Mangansalze zu bestimmen, scheiterten an der Zersetzlichkeit des durch Wasserstoffsuperoxyd gefällten Bleisuperoxyds bei Gegenwart von Alkali. Daher wurde die bekannte Methode benutzt, das Bleisuperoxyd durch Kochen mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser zu fällen.

50 *cc* der betreffenden Bleilösung wurden mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, mit der entsprechenden Menge Bromwasser versetzt und $^1/_2$ Stunde bis zum Kochen erhitzt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, wurde das Bleisuperoxyd abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis Silbernitrat keine Trübung mehr hervorrief. Nun wurde das Bleisuperoxyd in ein grosses Becherglas gespült, mit Salpetersäure sauer gemacht und mittelst einer sehr verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung reducirt.

Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wurde mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

I. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleinitratlösung
« « « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,2 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,2996 *g* Pb.

II. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleinitratlösung
« « « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,1 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,3010 *g* Pb.

III. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleinitratlösung
« « « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,3 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,2982 *g* Pb.

Als Controlanalysen dienen die auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführten Bestimmungen durch Fällung der Bleisalze mittelst Schwefelsäure.

I. Analyse:

In 50 *cc* der Bleilösung gefunden: 0,4380 $PbSO_4$ = 0,2992 Pb.

II. Analyse:

In 50 *cc* der Bleilösung gefunden: 0,4376 $PbSO_4$ = 0,2989 Pb.

Das Mittel aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen in 50 *cc* einer Bleilösung mittelst Schwefelsäure ergab: 0,2990 *g* Pb.

Das Mittel aus den maassanalytischen Bestimmungen des Blei in 50 *cc* derselben Bleilösung mittelst Wasserstoffsuperoxyds ergab 0,2996 *g* Pb.

Differenz: 0,0006 *g* Pb.

Mithin ist mittelst Wasserstoffsuperoxyds um 0,20 % Pb mehr gefunden worden als mit Schwefelsäure.

stimmung des Bleies mittelst Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Kupfer.

Da Blei häufig neben anderen Metallen, am häufigsten neben Kupfer, bestimmen ist, so wurde die Methode nach dieser Richtung hin geıft und es hat sich ergeben, dass die Anwesenheit des Kupfers die stimmung des Bleies in keiner Weise beeinträchtigt.

Zur Ausführung des Versuches wurden 50 *cc* der Bleinitratlösung nutzt, welcher ein grosser Ueberschuss eines Kupfersalzes beigemengt .r. Durch Kochen mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser wurde das eisuperoxyd ausgefällt und, nachdem der Niederschlag sich vollständig gesetzt hatte, wurde derselbe durch ein grosses Filter filtrirt, ausgeıschen und in ein grosses Becherglas gespült.

Durch Zusatz von Salpetersäure wurde das Kupferoxyd gelöst und s zurückgebliebene Bleisuperoxyd mit einer salpetersauren Wasserstoffperoxydlösung reducirt. Durch Zurücktitriren mit Kaliumpermanganat ırde der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd bestimmt.

I. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleilösung + 2 *g* Kupfernitrat
« 50 « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,3 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,2981 *g* Pb.

II. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleilösung + 3 *g* Kupfernitrat
« « « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,2 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,2996 *g* Pb.

III. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleilösung + $2^1/_2$ *g* Kupfernitrat
« « « « Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,1 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,3010 *g* Pb.

50 *cc* reine Bleilösung enthalten im Durchschnitt:
0,2996 *g* Pb.

50 *cc* obiger Bleilösung bei Gegenwart von Kupfersalzen enthalten im Durchschnitt:

0,2995 *g* Pb.

Differenz: 0,0001 = 0,03 %.

Mithin ist in unreinen Bleilösungen um 0,03 % weniger gefunden worden als in reinen Bleilösungen.

Bestimmung des Bleies mittelst Wasserstoffsuperoxyds bei Anwesenheit verschiedener Metalle.

Liegt ein Gemisch der Schwermetalle vor, so lässt sich das Blei mittelst Schwefelsäure abscheiden. Der Niederschlag wird ohne Verlust in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure gekocht, bis der Niederschlag sich gelöst hat, zur Trockene eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser oxydirt, alsdann mit Salpetersäure sauer gemacht und mittelst Wasserstoffsuperoxyds bestimmt.

Diese Methode besitzt den Vortheil, dass im gegebenen Falle die Anwesenheit anderer Metalle, welcher Art sie auch sein mögen, nicht in Betracht kommt, da das Blei als Bleisulfat abgeschieden wird.

I. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleinitratlösung + 2 *g* $FeCl_3$ + 2 *g* KCl + 3 *g* $MnCl_2$
Angewandt 50 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,3 *cc* Kaliumpermanganat
Erhalten: 0,2981 *g* Pb.

II. Versuch:

Angewandt 50 *cc* der Bleinitratlösung + $2^1/_2$ *g* $FeCl_3$ + $2^1/_2$ *g* KCl + 3 *g* $Cu(NO_3)_2$
Angewandt 50 *cc* der Wasserstoffsuperoxydlösung
Verbraucht 28,2 *cc* Kaliumpermanganat.
Erhalten: 0,2996 *g* Pb.

50 *cc* reiner Bleilösung enthalten im Durchschnitt:

0,2996 *g* Pb.

50 cc derselben Bleilösung bei Gegenwart anderer Salze enthalten Durchschnitt:

0,2988 *g* Pb.

Differenz: 0,0008 = 0,26 %.

Mithin ist bei Gegenwart anderer Salze um 0,26 % Pb weniger unden worden als in reiner Bleilösung.

Vorliegende Arbeit hat zu folgenden Resultaten geführt:

A) 1. Der Mangangehalt in reinen Mangansalzen lässt sich maasslytisch genau feststellen, indem man dieselben mit Hülfe von Wasserfsuperoxyd in alkalischer Lösung in Mangansuperoxyd überführt und teres mit saurer Wasserstoffsuperoxydlösung reducirt. Der Ueberss an Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kaliumpermanganat zurückirt.

2. Die Anwesenheit freier Salzsäure wirkt zwar schädlich, doch t sich dieselbe durch Abdampfen völlig entfernen, so dass die hode auch beim Vorhandensein von Salzsäure brauchbar ist.

B) 1. Der active Sauerstoff im Bleisuperoxyd und in der Mennige t sich analog wie beim Braunstein mittelst Wasserstoffsuperoxyds ssanalytisch bestimmen.

2. In Bleisalzen wird das Blei, nicht wie beim Mangan durch sserstoffsuperoxyd, sondern durch Brom und Kaliumhydroxyd in Bleieroxyd übergeführt und alsdann mit saurer Wasserstoffsuperoxydıng reducirt.

3. Liegen Gemische von Blei- und Kupfersalzen vor, so lässt sich Bleigehalt bestimmen, indem man das Blei in analoger Weise wie den reinen Bleilösungen mit Kaliumhydroxyd und Bromwasser oxydirt l das ausgeschiedene Bleisuperoxyd mit saurer Wasserstoffsuperoxydıng reducirt.

4. In allen Fällen, wo das Blei neben anderen Salzen der Schweralle zu bestimmen ist, kann das Blei in Form von Bleisulfat auschieden und nach Ueberführung in Bleisuperoxyd in angegebener ise bestimmt werden.

Titrimetrische Härtebestimmung in Trink- und Nutzwasser mittelst wässeriger Seifenlösung.

Von

A. Gawalowski.

Clark, Trommsdorff, Boutron und Boudet, Faiszt und Knauss verwenden alkoholische, neutrale Seifenlösung als Titerflüssigkeit.

Ich benutze basisch-ölsaures Natrium in wässriger Lösung. Mit Natrium gibt die Oelsäure ein neutrales Natriumoleat. Dieses ist in wenig Wasser klar löslich, wird aber bei starker wässriger Verdünnung in wasserlösliches, basisches Natriumoleat und ausgeschiedenes, unlösliches saures Natriumoleat in Form von krystallinischen Schüppchen zerlegt. Diese Schüppchen sind fast mikroskopisch klein und bedingen die opalisirende Trübung einer so stark verdünnten, wässrigen Natriumoleatlösung. Durch Ausschütteln derselben mit feinst verkleinerter Filtrirpapiermasse und wiederholtes Filtriren der Flüssigkeit durch Baumwolle erhält man eine klare wässrige Lösung von wasserlöslichem, basischem Natriumoleat, welche die Titerflüssigkeit abgibt. Das Adjectivum »basisch« hat in diesem Falle nur beschränkte Bedeutung, da dieses Natriumoleat thatsächlich — vorausgesetzt, dass absolut neutrale Seife angewendet wurde — mit keinem der gebräuchlichen Indicatoren eine alkalische (basische) Reaction gibt.

Diese Seifenlösung[2]) hat gegenüber den alkoholischen Lösungen den Vortheil, kräftigeren, anhaltenderen[3]) Schaum zu geben, weil keine Alkoholdämpfe in der Schüttelflasche, welche sonst Schaum vermindernd

---

[1]) Siehe Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 180, 181.

[2]) Sie ist unter meinem Namen bei E. Merck-Darmstadt, A. Kreidl-Prag und Kaehler und Martini, Berlin erhältlich.

[3]) Der sich bildende dichte weisse Schaum bleibt, wie ich constatiren konnte, mehrere Tage stehen.

wirken, vorhanden sind; ausserdem ist der Titer dieser Seifenlösung ein beständigerer, weil keine Alkoholverflüchtigung und hierdurch bedingte Aenderung des Titerwirkungswerthes zu befürchten ist, alles Vortheile, welche insbesondere bei ambulanten hydro-analytischen Arbeiten in's Gewicht fallen.

Ein geringer Zusatz von Carmintinctur erleichtert die Endeinstellung der Titration ungemein, besonders wenn man eine Schüttelflasche von hellgrünem Glase verwendet, da sich sodann die geringste Schaumdecke milchig-weiss von der unteren, rosa gefärbten Flüssigkeitsschicht deutlich abhebt, wenn die Schüttelflasche gegen weisses[1]) Papier oder eine Porzellanplatte gehalten wird. Die Seifenlösung bewahre ich gleichfalls in grünen Glasflaschen auf, da ich gefunden habe, dass sie sich darin am Besten klar hält.

Das zur Herstellung der Seifenlösung nothwendige neutrale Natriumoleat ist bei Merck erhältlich. Für technische Untersuchungen genügt aber die im Handel für etwa 1 Mark pro Kilo käufliche Natron-Cocosseife (eine in Riegel geschnittene, blendend weisse, absolut neutrale Kernseife). Mittelst einer dünnen Messerklinge schneidet man Seifenbänder von 1 bis 2 *mm* Dicke ab, macerirt diese 1—1$^1/_2$ Tage mit der 40—50 fachen Menge vorher ausgekochten und wieder erkalteten, weichen Wassers, giesst den klaren Theil ab, seiht durch einen Leinenlappen, ermittelt den Wirkungswerth dieser Seifenlösung — nachdem sie noch mit Carmintinctur[2]) deutlich rosa gefärbt wurde — mittelst Normalhärtewassers (siehe weiter unten) und verdünnt nach Bedarf so weit, dass ihr Titer 0,12° Härte pro Liter oder 0,0012 *g* CaO pro Cubikcentimeter Seifenlösung anzeigt.

Das Normalhärtewasser wird durch Auflösen von Chlorcalcium in Wasser bereitet. Mittelst $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bestimmt man nach der Mohr'schen Methode den Chlor- respective Kalkgehalt[3]) und verdünnt nachher mit Wasser, bis 1 *cc* einen Gehalt von 0,001204 (rund 0,0012) *g* CaO anzeigt.

Diese Chlorcalciumlösung entspricht einem Normalhärtewasser von 12° deutscher Härte, das heisst 0,12 *g* CaO in 100 *l*.

---

[1]) Bei Weglassung des Carmins muss statt seiner ein schwarzes Papier oder sonst eine schwarze Unterlage benutzt werden.

[2]) Es genügen hiervon einige Tropfen pro Liter Seifensolution.

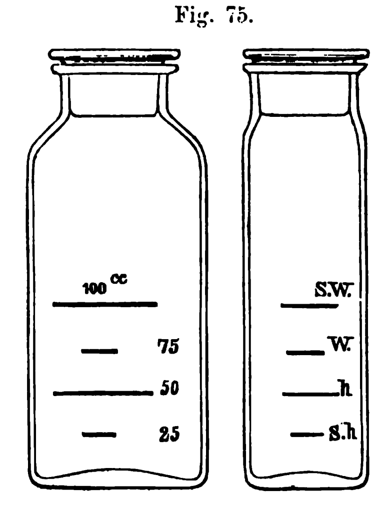
[3]) 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung = 0,0028 *g* CaO.

Man kann annehmen, dass die Umsetzung des Normalhärtewassers, respective des darin enthaltenen Calciumchlorides, mit dem basischen Natriumoleat der Seifenlösung nach folgender Formel stattfindet:

$$Na_4 C_{36} H_{132} O_5 + 2 Ca Cl_2 = 4 [Na Cl] + Ca_2 C_{36} H_{132} O_5$$

indem Kochsalz und ein saures Calciumoleat entstehen dürfte.

Fig. 75.



Für die titrimetrische Härtebestimmung nach obiger Methode genügen die Thatsachen, dass die Umsetzung unter Auftreten scharf charakterisirter Erscheinungen glatt erfolgt, und in dem Titerwerth eine Handhabe zur genauen Berechnung der Härte eines Wassers gegeben ist. Die Ausführung dieser maassanalytischen Operation ist einfach und bequem.

Die Schüttelflasche, Figur 75, (flach, vierkantig, aus hellgrünem Glase) hat von unten nach aufwärts 4 Marken eingeätzt und enthält:

bis Marke S. h = . . . 25 *cc*
« « h = . . . 50 *cc*
« « W. = . . . 75 *cc*
« « S. W. = . . . 100 *cc*

Sehr hartes Brunnenwasser wird bis zur Marke S. h
gewöhnliches « « « « « h
Gebirgsflusswasser « « « « W.
und sehr weiches Flusswasser « « « « S. W.

eingefüllt und nun wird mit obiger Seifenlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Schaumdecke titrirt.

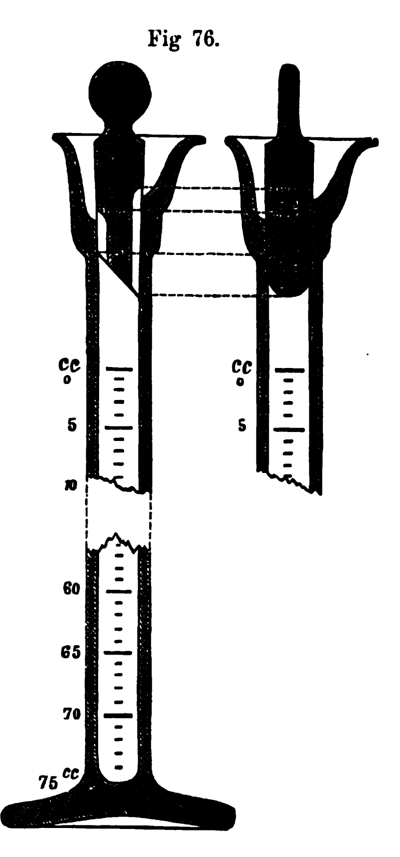
Ich bediene mich hierzu einer, speciell für die Seifenlösung von mir construirten, doch auch für alle anderen, insbesondere flüchtigen, leicht oxydirbaren und gegen Staub zu schützenden Flüssigkeiten anwendbaren Tropfstöpsel-Bürette [1] (Figur 76).

[1]) Diese ist ebenso wie die Schüttelflasche unter meinem Namen von M. Kaehler und Martini-Berlin und bei A. Kreidl-Prag erhältlich.

Die weiteren Operationen der Härtebestimmung sind die gleichen, ie sie bei den Eingangs erwähnten Methoden vorgeschrieben sind.

Für die Herstellung der Seifensung hat es sich als vortheilhaft :rausgestellt, die in Bänder gehnittene Natron-Cocos-Kernseife mit :m 40—50 fachen Wasserquantum ı übergiessen, den flüssigen Antheil ıch 1—2 Tagen abzugiessen, eine :uerliche Seifenquantität in gleicher 'eise zu lösen und diese zwei, 'entuell mehrere Abgüsse in einer —10 *l* fassenden engen, hohen, etas oberhalb des Bodens mit einem ubus versehenen und mit einem durch nen Quetschhahn absperrbaren Abuf montirten Flasche zu vereinigen ıd nach 8—14 Tagen die klare berschicht der Seifenlösung abzupfen. Statt einer Tubusflasche kann an sich auch einer gewöhnlichen, loch möglichst engen, hohen Stand-.sche, deren Hals mit einem doppelt ırchbohrten Kork verschlossen ist, dienen. In die eine Bohrung tzt man ein kurzes Luftrohr ein, die andere eine darin leicht gleiıde Heberröhre, welche, nachdem :h die Seifenlösung vollständig geklärt hat und der Heber zum Spielen bracht wurde, allmählich immer tiefer in die Flüssigkeit, soweit sie ar ist, nieder gedrückt wird.

Fig 76.



Den trüben Rest der Lösung stellt man abseits und arbeitet später :hrere solche vereinigte Reste in gleicher Weise durch weiteres Ab-:henlassen auf. Zur Stellung des empirischen Seifentiters (nach Härteaden) bediene ich mich vier verschiedener Chlorcalciumlösungen, welche :rartig gestellt werden, dass sie vier empirischen Normalhärtewassern ıd zwar 20° hartem (= S. h.), 10° hartem (= h), 6° hartem (= W)

und 2° hartem (= S. w.) entsprechen. Als Härtegrade lasse ich immer die deutschen Grade, das heisst den Kalkgehalt in 100000 Theilen (= 10 *mg* CaO im Liter) gelten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber Zersetzung und Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd hat E. Riegler[1]) gearbeitet. Der Verfasser hat gefunden, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$3\,H_2O_2 + 2\,Ag_2O = 3\,H_2O + Ag_4O + 2\,O_2.$$

Ag_4O zersetzt sich weiter in $Ag_2 + Ag_2O$. Ein Cubikcentimeter Sauerstoff bei 0° und Normaldruck entspricht nach dieser Formel 0,00228 *g* H_2O_2.

Die von Riegler gefundene Relation stimmt weder mit der allgemein angenommenen $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + 2\,O$, noch mit derjenigen, welche Berthelot angegeben hat:

$$2\,H_2O_2 + 4\,Ag_2O = 2\,H_2O + 2\,Ag_2 + 2\,Ag_2O_2 + O_2.$$

Riegler hat seine Bestimmungen mit der Permanganatmethode verglichen und gute Uebereinstimmung gefunden. Die Zersetzung wird in einem Gefäss mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Trichterrohr mit Hahn und Gasentbindungsrohr vorgenommen. Letzteres ist mit einem graduirten Rohr in Verbindung zu bringen.

Das Wasserstoffsuperoxyd und 5 *cc* einer 5 procentigen Silbernitratlösung werden in das Zersetzungsgefäss gebracht. Mittelst des Hahntrichters lässt man jetzt tropfenweise 2 *cc* einer 10 procentigen Natriumcarbonatlösung zufliessen und liest nach 10 Minuten ab.[2])

Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Wasserstoffs benutzt A. Colson[3]) dessen Absorption durch Silberoxyd. Die Reaction,

---

[1]) Bull. Soc. roum. 4, No. 3 u. 4; durch Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) 13, 1064.

[2]) Vergl. hierzu auch S. 760 dieses Heftes.

[3]) Comptes rendus 130, 330.

lche in der Kälte langsam verläuft, ist bei 100° sehr rapid und
›t ein bequemes Mittel an die Hand, Wasserstoff neben gesättigten
›hlenwasserstoffen und neben Sauerstoff zu bestimmen.

Der Verfasser bringt das Gas in ein Eudiometer mit nahe am
eren Ende befindlichem, seitlichem Rohransatz. In diesen wird vorher
bis 2 *g* Silberoxyd gebracht. Wird dieses erhitzt, so steigt in
lge der Absorption des Wasserstoffs das Quecksilber im Eudiometer.
r Wasserstoff wird selbst bei niedrigem Druck vollständig absorbirt,
hrend Aethan, Methan oder Sauerstoff nach des Verfassers Beobach-
ıgen nicht absorbirt werden.

**Ein Volumenometer, besonders für Substanzen, die nicht mit
asser in Berührung kommen dürfen,** hat E. W. Jones[1]) beschrieben.
s Instrument, welches zuerst bei Explosivstoffen mit wasserlöslichen
standtheilen angewandt wurde, besteht aus einer 100 *cc* fassenden
smessbürette des Lunge'schen Nitrometers, die unten mit einem
ecksilbergefäss durch einen Gummischlauch verbunden ist und oben
t dem Substanzgefäss durch das Hahnrohr in Verbindung steht. Das
bstanzgefäss besitzt, zur Verbindung mit dem Messrohr, in seinem
ıgeschliffenen Verschluss einen kleinen seitlichen Rohransatz und
ner, zur Verbindung mit der Atmosphäre, einen kleinen Hahntrichter.

Zum Gebrauch des Apparates füllt man die genau gewogene Sub-
ınzmenge in das betreffende Gefäss und lässt beide Hähne offen.
ınmehr hebt man die Reservoirflasche so weit, dass das Quecksilber
e Gasmessröhre bis zu deren Hahn füllt, wonach der Hahn geschlossen
d die Reservoirflasche wieder auf den Boden gestellt wird. Das
ıecksilber fällt bis zur Barometerhöhe, die abgelesen wird. Nach-
m dies geschehen, schliesst man den Hahn des Substanzgefässes und
net denjenigen der Messbürette, worauf die zweite Ablesung gemacht
rd, gleichzeitig liest man aber auch die Niveauerhöhung des Queck-
bers im Reservoir an einer Graduirung ab.

Ist V_1 das Gasvolumen des Substanzglases bis zum Hahn der Mess-
rette nach Einbringen der Substanz, P der Barometerstand, v das
ısvolumen in der Bürette nach Oeffnung ihres Hahnes und p der neue
uck, so haben wir nach dem Boyle'schen Gesetz:

$$V_1 P = (V_1 + v) p \text{ woraus } V_1 = \frac{vp}{P - p}.$$

1) Chem. News 83, 99.

Ferner ist $p = d + r$, worin d die Niveauveränderung in der Bürette und r die kleine Erhöhung im Reservoir bedeutet. Hieraus ist

$$V_1 = v \frac{d + r}{P - d - r}.$$

Ist V das Volumen des Substanzglases bis zum Bürettenhahn (dasselbe wird durch Auswägen oder Messen mit Quecksilber bestimmt) und W das Gewicht der Substanz, so ist

$$D = \frac{V - V_1}{W}.$$

Ein Pyknometer, welches nach den Angaben von Glatzel von der Firma Alt, Eberhard und Jäger in Ilmenau hergestellt wird, beschreibt H. Göckel[1]).

Um die in dem Pyknometer befindliche Flüssigkeit rasch auf die gewünschte Temperatur einstellen zu können, hat man dem Gefäss eine möglichst grosse Wandfläche gegeben. Es hat daher die Form eines Cylinders mit 3 stark nach innen eingedrückten Längsriefen; auf den Cylinder ist der enge Hals aufgesetzt.

Einige Apparate, welche Meyerhoffer angegeben hat, beschreiben Max Kaehler und Martini. Ein Kasten zur Vornahme chemischer Operationen aller Art in einem Raum, der mit einem beliebigen Gase gefüllt werden kann[2]), hat die Form eines Parallelepipedons, dessen Wände aus dickem Glase gefertigt sind. Der Kasten ruht auf einer mit einer Vertiefung versehenen Holzplatte. Die obere Platte, die luftdicht aufgeschraubt werden kann, dient zum Einsetzen von Waagen oder anderen grösseren Apparaten, während seitliche Oeffnungen in den Glaswandungen zur Einführung einer Hand dienen können, um zum Beispiel Reiben oder Mischen von Substanzen ausführen zu können. Das rückwärtige Ende der Oeffnungen ist mit einer dünnen Gummimembran versehen, die in der Mitte eine Oeffnung besitzt, etwa von der Grösse eines männlichen Handgelenkes. Das Gummi spannt sich um die eingesteckten Hände und schliesst den Innenraum völlig ab. Zwei Hähne gestatten die Einführung von Gasen, sowie eine eventuelle Evacuirung der Vorrichtung.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 495.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 702.

Zu Löslichkeitsbestimmungen benutzt Meyerhoffer[1]) ein ckwandiges Reagensglas, welches in ein Stativ eingeklemmt und durch nen Stopfen verschlossen ist. In dessen Bohrung ist ein kurzes Glashr eingesetzt, in dem sich ein unten schraubenförmig hergestellter, ırch eine Turbine zu treibender Rührer bewegen kann. Das obere nde des Rührers bewegt sich ebenfalls in einem kurzen, fest gespannten lasrohr, das nur zur Führung dient.

Eine Pipette zur Bestimmung des specifischen Geichts von Flüssigkeiten, insbesondere gesättigter ösungen, haben Meyerhoffer und Saunders[2]) angegeben.

Die Pipette gestattet aus einer noch feste Theile enthaltenden lüssigkeit klare Antheile zu entnehmen, sie ist in erster Linie für öslichkeitsbestimmungen construirt.

Die Form ist die gewöhnliche; ein cylindrisches Gefäss geht oben ıd unten in ein engeres Rohr über. Das obere ist capillar, mit einer intheilung versehen und mit einer aufgeschliffenen Glaskappe verhliessbar. Das untere Rohr ist nicht capillar, enthält einen Glashahn ıd ragt darunter nur noch kurz hervor. Auf dieses Ende kann man ittelst eines Gummischlauchstückchens eine kleine perforirte, mit Watte füllte Glasbirne aufsetzen, die beim Einsaugen der Lösung als ilter dient.

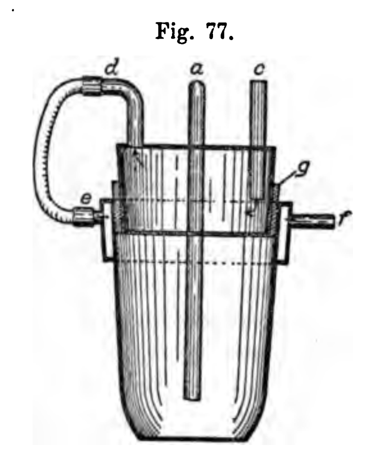
Einen verbesserten Le Bel-Henninger'schen Destillationsaufsatz schreibt E. Barillot[3]). Die im Original befindliche Abbildung igt einen Le Bel-Henninger'schen Fünfkugelaufsatz, an welchem r Verfasser, etwa da, wo sich sonst der übliche Rohransatz befindet, ne Waschvorrichtung für die Dämpfe angebracht hat. Der Rohransatz etwas abwärts gebogen und dann zu einer Kugel aufgeblasen. Nach nen setzt er sich in ein kleines Röhrchen bis nahe zum Boden der ugel fort, so eine kleine Waschflasche bildend. An diese erste Waschsche ist eine zweite und an diese eine dritte Flasche (für einen Fünfıgelapparat) angeschlossen. An der dritten Kugel befindet sich ein ıfwärts gerichtetes Rohr mit seitlichem Ansatz für den Kühler. Jede nzelne Kugel (Waschflasche) ist mit einem seitlich angeschmolzenen ücklaufrohr verbunden. Dasjenige der ersten Kugel mündet in die

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 1049.
[2]) Ebendaselbst S. 1050.
[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **11**, 929.

Einschnürung zwischen der zweiten und dritten Kugel des Le Bel-Henninger, das von der zweiten Waschflasche zwischen dritter und vierter, von der dritten Waschflasche zwischen vierter und fünfter Kugel. Die Rücklaufröhren sind mit kleinen Syphons versehen, um den Dämpfen den Durchgang zu versperren. Der Apparat ist an einem Brett befestigt, um ihn gegen Zerbrechen zu schützen.

Einen Tiegel zur Verbrennung von Kohle [1]) beschreibt Porter W. Shimer [2]). Die Vorrichtung, welche eine Verbesserung eines älteren, vom Verfasser construirten Tiegels darstellt, ist in Figur 77 abgebildet.

Fig. 77.



Der obere Theil des Tiegels ist von einem ringförmigen, mit zwei Ansätzen e und f versehenen Gefäss umgeben und wird durch einen hohlen Stopfen aus Platin verschlossen. Dieser Stopfen besitzt vier Röhrchen a, c, d und ein in dieser Figur nicht sichtbares, den Stopfen durchsetzendes, nur wenig in das Tiegelinnere vorragendes, und wird mittelst eines Gummiringes g luftdicht in den Tiegel eingesetzt. Der Stopfen sammt dem den Tiegel umgebenden, ringförmigen Theil bildet eine Kühlvorrichtung, e und d werden durch einen Schlauch verbunden. Das Wasser wird von c aus eingeleitet und tritt bei f aus, kann aber auch den umgekehrten Weg geführt werden. Dadurch, dass der Gummiring g zwischen Innen- und Aussenkühlung liegt, kann er, selbst während des Anheizens durch ein Gebläse, nicht verbrannt werden.

Durch a wird Luft oder Sauerstoff eingeleitet, durch das in der Figur nicht sichtbare Rohr treten die Verbrennungsgase aus.

Um aus Stahl isolirten Kohlenstoff zu verbrennen, genügt ein Bunsenbrenner. Graphit oder directe Verbrennungen erfordern höhere Temperaturen, so dass eine Gebläselampe nöthig ist. Um gebundenes Wasser in Mineralien, Cement u. s. w. zu bestimmen, empfiehlt es sich

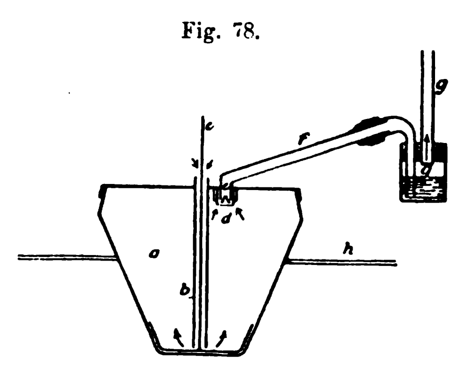
1) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 646 u. 647; **40**, 444.

2) The Journal of the American chemical Society **23**, 227.

das Kühlwasser vorzuwärmen, da sonst das ausgetriebene Wasser an den gekühlten Theilen des Tiegels haften bliebe.

Im Anschluss hieran gebe ich nachstehend die Beschreibung eines vor einiger Zeit von Tucker[1]) angegebenen und bereits von Wislicenus kurz erwähnten Veraschungsapparates. Derselbe unterscheidet sich von dem Shuttleworth'schen[2]) und dem vorstehend beschriebenen dadurch, dass die Luft nicht eingepresst, sondern durchgesaugt wird. Mitgerissene Stoffe werden in einer angeschlossenen Waschflasche zurückgehalten, so dass für eine Verflüchtigung stets eine Controle vorhanden ist.

Fig. 78.



Figur 78 veranschaulicht die Vorrichtung. Der Platinkessel a ist durch einen Deckel mit bis fast zum Boden reichenden Rohre b verschlossen; durch welches der Rührer c hindurchgeht. In eine zweite Oeffnung e des Deckels (welche mit der Klappe d lose verschlossen ist), ist das Platinrohr f eingesetzt, welches zu der Waschflasche g (aus Glas oder Platin) führt. An dem aufwärts gerichteten Rohre derselben saugt ein Aspirator.

Einige Erhitzungsapparate, die Holde angegeben hat, beschreiben Peters und Rost. Ein neuer Thermostat[3]) besteht aus einem cylindrischen Gefäss mit halbkugeligem Boden, das aussen mit Asbest umkleidet ist. In diesem äusseren Gefäss liegt ein zweites und darin ein drittes Gefäss, so dass drei Räume entstehen, von denen der äussere mit Heizflüssigkeit, der mittlere mit Wasser gefüllt ist, während der innere Raum den eigentlichen Trockenraum darstellt. Als Heizflüssigkeit können Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton etc. dienen. Die Dämpfe der Heizflüssigkeiten werden durch Kühler condensirt und fliessen in den betreffenden Raum zurück. Die Temperatur im Innern des Kastens soll auf $^1/_{100}$ Grad constant gehalten werden können.

[1]) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 2083.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 646; **40**, 441, 440.
[3]) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **1**, 313.

Ein Sicherheitsluftbad, welches Holde[1]) gleichfalls angegeben hat, dient zur Erhitzung feuergefährlicher Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt als 90—100°. Es besteht im Wesentlichen aus einer aus Eisenblech oder Asbest gepressten flachen Schale, welche auf einen Drahtnetzkasten, der die Flamme umgibt, dicht aufgesetzt ist. Es stimmt im Princip überein mit einem früher von Baumann angegebenen Sicherheits-Wasserbad[2]).

Ein elektrischer Röhrenofen, den D. Helbig construirt hat, wird von Max Kaehler und Martini[3]) beschrieben. Er besteht aus einem in einem eisernen Kasten liegenden Rohr, das durch zwei mit Wasserkühlung versehenen Elektroden zum Glühen gebracht werden kann. Die Rohrenden liegen in einer Art von Muffen aus feuerfestem Material. Ein an dem Kasten angebrachtes Fensterchen aus Glimmer dient zur Beobachtung der Temperatur.

Einen Schiessofen mit Schüttelwerk, um zugeschmolzene Röhren unter gleichzeitiger Bewegung auf höhere Temperaturen zu erhitzen, hat E. Fischer[4]) construirt. Max Kaehler und Martini[5]) beschreiben eine etwas abgeänderte Ausführung desselben. Der Kasten ist aus verzinntem Eisenblech und mit einer vereinfachten Pendelbewegung, sowie einer Vorrichtung zum leichten Herausnehmen der Röhren versehen. Der Schiessofen dient zum Erhitzen von Röhren bis 150°, für höhere Temperaturen dient ein Luftbad mit Schüttelwerk.

Einen heizbaren Schüttelapparat, den Karsten construirt hat, beschreiben Peters und Rost[6]). Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Kupferkasten, der in Zapfen drehbar gelagert ist und seinen Antrieb vermittelst einer an seinem einen Ende befestigten Gabelstange durch eine mit einem Motor verbundene Schnurscheibe erhält. Die Bewegungen des Apparates können entweder durch Nähern der Schnurscheibe oder durch Verstellen des an dieser angebrachten Excenters regulirt werden. Der Kasten besitzt ein herausnehmbares inneres Gestell und wird in seinem Mantelraum mit einer Flüssigkeit gefüllt.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899. S. 174.
2) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **35**, 561.
3) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **3**, 9.
4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 1485.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 599.
6) Oesterreichische Chemiker-Zeitung **1**, 313.

Einen Trockenapparat für das Trocknen in indifferentem Gas-'om empfiehlt Bersch[1]). Es ist eine 14 *cm* hohe, 10 *cm* weite ıpferblechbüchse mit einer Siebplatte, die sich etwa 2 *cm* über dem ıden befindet. Gläschen, Hülsen etc. mit der zu trocknenden bstanz werden auf diese Platte gestellt und das Gas durch ein seit-h in die Büchse eingeführtes Winkelrohr eingeleitet. Ein Deckel t Stopfen und Glasrohr verschliesst den Apparat.

Kühler zum Einhängen in Bechergläser, so dass sie als Rückfluss-ıhler dienen, hat H. Göckel[2]) in zwei Formen angegeben. Es sind nenkühler, wie sie dem Princip nach schon mehrfach vorgeschlagen ırden sind.[3])

Dem hier in's Auge gefassten Zweck entsprechend ist die Form türlich eine viel kürzere und breitere. Im einen Falle stellt der ıhler ein im Wesentlichen cylindrisches Gefäss dar, welches oben mit ıer Glocke verschmolzen ist. Letztere legt sich auf den Rand des ›cherglases und dient dem eingehängten Cylinder so als Halt.

Bei dieser Form passt ein Kühler eigentlich nur für ein Becher-as von bestimmter Weite.

Die zweite Form stellt ein conisches Gefäss dar, welches mit seiner pitze nach unten in das Becherglas eingehängt wird. Um das Becher-as nicht ganz dicht abzuschliessen, hat das Gefäss einen gerieften and.

Diese Kühler werden von Alt, Eberhard und Jäger in menau geliefert.

Einen Liebig'schen Kühler, der für Rückfluss und Abfluss ienen kann, empfiehlt J. J. L. von Rijn[4]). Das untere Rohrende ines gewöhnlichen Kühlers ist um 120° umgebogen und wird in den :hräg durchbohrten Kork des Siedekolbens so eingesetzt, dass der .ühler aufwärts gerichtet ist. Will man die vorher so am Rückfluss-ühler erhitzte Flüssigkeit abdestilliren, so hat man nur nöthig, den .ühler in der Bohrung nach unten zu drehen.[5])

---

[1]) Zeitschrift f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Oesterreich **4**, 30; durch eitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **5**, 22.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 494.

[3]) Vergl. z. B. Walter diese Zeitschrift **24**, 242 oder Donath diese eitschrift **33**, 451.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2388.

[5]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **26**, 622.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds, der Alkalipercarbonate und der Persulfate. Die Werthbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt meist durch Titration mit Permanganatlösung oder nach einer der verschiedenen gasometrischen Methoden. Ueber die gasometrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Silberoxyd finden sich in der Litteratur sehr widersprechende Angaben. Nach Thénard[1]) wird das Silberoxyd von Wassserstoffsuperoxyd zu metallischem Silber reducirt, welches das Peroxyd dann katalytisch zerlegt ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Wasserstoffsuperoxyd und Silberoxyd müssen daher mehr Sauerstoff entwickeln, als wenn das Wasserstoffsuperoxyd durch einen Katalysator allein zerlegt wird.

Demgegenüber wird von Berthelot[2]) behauptet, dass Wasserstoffsuperoxyd mit Silberoxyd eben so viel Sauerstoff entwickelt wie bei katalytischer Zersetzung. Der Sauerstoff des Silberoxyds wird nicht in Freiheit gesetzt, sondern bewirkt unter dem Einfluss des Peroxyds nach folgender Gleichung:

$$3\,H_2O_2 + 3\,Ag_2O = 3\,H_2O + 3\,O + Ag_4O_3 + Ag_2$$

die Bildung eines Gemenges von Silbersesquioxyd und metallischem Silber. Das Silbersesquioxyd kann zwar unter gewissen Bedingungen freien Sauerstoff liefern, doch lässt sich dies verhüten, wenn man mit hinreichend verdünnten Lösungen arbeitet und beim Vermischen einer Temperaturerhöhung durch Nebenreactionen, wie der Einwirkung von Alkali auf Silbernitrat, vorbeugt. Um genaue Resultate zu erhalten, muss daher die Menge des Silberoxyds möglichst beschränkt und ein Ueberschuss von Alkali vermieden werden. Zweckmässig bereitet man das Oxyd vorher, indem man zunächst Silbernitrat und Kalihydrat mischt und dann erst Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

Eine Arbeit von A. Baeyer und V. Villiger[3]) steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen von Berthelot, sondern bestätigt vollkommen die obigen Angaben von Thénard.

---

1) Annales de Chimie et de Physique **9**, 96.
2) Annales de Chimie et de Physique [7], **11**, 217.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 749.

Berthelot[1]) modificirt in einer späteren Arbeit seine früheren ıgaben, indem er annimmt, dass sich zunächst das sehr unbeständige oxyd Ag_2O_2 bildet, welches fast sofort wieder zersetzt wird. Die ısammterscheinung der verschiedenen hierbei auftretenden Reactionen rd durch obige Gleichung wiedergegeben. Das entstehende Sesquiyd kann unter Sauerstoffentwicklung weiter zerfallen, und bei lebftem Verlauf der Reaction kann auch eine tiefer gehende Zersetzung s Dioxyds, $Ag_2O_2 = Ag_2 + O_2$, stattfinden.

A. Baeyer und V. Villiger[2]) konnten jedoch bei einer iederholung der Versuche von Berthelot keine Bildung von Sesquiyd wahrnehmen.[3])

Zur gasometrischen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit ıngandioxyd empfiehlt Tarbouriech[4]), wenn die nöthigen Messparate nicht zur Verfügung stehen, die Anwendung des Ureometers n Esbach und die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nach der ıthode von Sonnerat[5]). Man führt in das Ureometer mit Hülfe r demselben beigegebenen Pipette ein bekanntes Volumen des zu tersuchenden Wasserstoffsuperoxyds ein, bei unverändertem 0,6—0,8 *cc*, derenfalls 1—2 *cc*. Darauf bringt man in den Apparat ungefähr *cc* 30 procentiger Natron laugeund fein gepulvertes Mangandioxyd. Aus r Tabelle, welche der Verfasser ausgearbeitet hat, lässt sich der ıhalt des Wasserstoffsuperoxyds aus dem an dem Ureometer abgelesenen ılumen Sauerstoff entnehmen.

E. Rupp[6]) bedient sich des bereits früher von H. Thoms[7]) ırgeschlagenen Verfahrens, nach welchem man das Wasserstoffsuperoxyd ıf eine angesäuerte Jodkaliumlösung einwirken lässt und das in Freiheit ısetzte Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt. Behufs Ausführung einer ıstimmung bringt man in eine Glasstöpselflasche 1 *cc* der zu unterchenden Wasserstoffsuperoxydlösung, verdünnt mit ungefähr 20 *cc* 'asser und gibt 5 *cc* verdünnte Schwefelsäure und etwa 1 *g* Jodkalium nzu. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ stündigem Stehen wird alsdann das ausschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung bestimmt.

1) Comptes rendus **132**, 897.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2769.
3) Vergl. auch S. 752 und 765 dieses Heftes.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **14**, 422. — Chem. Centralblatt **73**, I, 1338.
5) Journ. de Pharm. et de Chim. [6], **7**, 688.
6) Archiv d. Pharmacie **238**, 156. — Pharm. Centralhalle **41**, 255.
7) Archiv d. Pharmacie **225**, 341.

Die überkohlensauren Alkalien, welche mit Säuren unter Wasserstoffsuperoxydbildung reagiren, lassen sich in gleicher Weise bestimmen. Für Kaliumpercarbonat ergeben sich aus der Gleichung:

$$K_2C_2O_6 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O + 2J$$

die stöchiometrischen Verhältnisse.

A. von Hansen[1]) ermittelte den Gehalt des Percarbonats durch Eintragen desselben in verdünnte Schwefelsäure und Titration des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumpermanganat.

Die Alkalipersulfate werden durch angesäuerte Jodkaliumlösung in ganz derselben Weise wie die Percarbonate, jedoch langsamer, umgesetzt, so dass die Einwirkungsdauer auf ungefähr 2 Stunden erhöht werden muss, um die Reaction

$$M_2S_2O_8 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2J + 2MHSO_4 + 2KHSO_4$$

zu Ende zu führen.

Auch R. Namias[2]) hat zur Analyse des Persulfats empfohlen, dasselbe in der Kälte 10—12 Stunden mit Jodkaliumlösung stehen zu lassen und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat zu bestimmen.

G. H. Mondolfo[3]) verfährt in gleicher Weise, jedoch unter Erwärmen. 2—3 *g* des Persulfats werden in 100 *cc* kaltem Wasser gelöst und 10 *cc* dieser Lösung mit 0,25—0,5 *g* Jodkalium in einer Glasstöpselflasche 10 Minuten im Trockenschrank auf 60—80° C. erwärmt, worauf man das abgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titrirt.

Nach einem Vorschlage von B. Grützner[4]) erhitzt man circa 0,3 *g* Alkalipersulfat mit 50 *cc* einer $^1/_{10}$ Normallösung von arseniger Säure und etwas Kali- oder Natronlauge allmählich zum Kochen, digerirt dann noch kurze Zeit, säuert nach dem Erkalten mit Schwefelsäure schwach an, übersättigt mit Natriumbicarbonat und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zurück. Wasserstoffsuperoxyd wird unter Anwendung von 1 *cc* nach dem Verdünnen mit 10 *cc* Wasser in gleicher Weise behandelt.

Eine Prüfung der verschiedenen titrimetrischen und gasometrischen Methoden zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **3**, 445.
2) L'Orosi **23**, 218. — Chem. Centralblatt **71**, II, 806.
3) Chemiker-Zeitung **23**, 699.
4) Archiv d. Pharmacie **237**, 705.

verschiedener Präservativmittel ist von C. E. Smith[1]) vorgenommen worden. Derselbe bezeichnet die titrimetrische Permanganatmethode als zuverlässig, wenn die Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds keine organischen Substanzen (Glycerin, Boroglycerin, Aether, Salicylsäure) enthalten.

Die gasometrische Permanganatmethode ist nach Smith ganz zu verwerfen. Die Dott'sche Hypochloritmethode ist nur bei völliger Abwesenheit von Präservativmitteln zu verwenden, dagegen ist die Zersetzung mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Titration mit Thiosulfatlösung in allen Fällen als einfach, rasch und genau zu empfehlen; selbst bei Gegenwart grösserer Mengen von Glycerin liefert die Methode gute Resultate.

Bei einer vergleichenden Prüfung verschiedener Methoden zur Bestimmung des Persulfats gelangten Ch. A. Peters und S. E. Moody[2]) zu folgenden Resultaten. Zu empfehlen ist die Methode von M. Le Blanc und M. Eckardt[3]), wenn hierbei das Persulfat mit einem genügenden Ueberschuss von Ferrosulfat und Schwefelsäure versetzt wird. Die Reaction ist nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen auf 60—80° C. oder nach 11 stündigem Stehen in der Kälte beendet; längeres Stehen bedingt in Folge spontaner Oxydation fehlerhafte Resultate. Das überschüssige Ferrosulfat wird alsdann mit Permanganatlösung zurückbestimmt.

Nach der oben erwähnten Methode von Grützner ergeben sich nur dann befriedigende Resultate, wenn unter Verwendung der gleichen Reagentienmengen und bei gleicher Zeitdauer der Analyse ein blinder Versuch ausgeführt und der sich ergebende Befund in Abzug gebracht wird.

Peters und Moody empfehlen die von F. A. Gooch und Smith[4]) zur Bestimmung der Chlorate angegebene Methode zur Anwendung auf Persulfate. Die Lösung des Persulfats wird mit einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von arsensaurem Kali und Schwefelsäure so lange gekocht, bis das Anfangsvolumen der Lösung von 100 *cc* auf 35 *cc* zurückgegangen ist. Nach der Bestimmung der gebildeten arsenigen Säure durch Titration mit Jodlösung lässt sich die Menge des Persulfats aus der Differenz berechnen, indem man von der ursprünglich vorhandenen Jodmenge diejenige in Abzug bringt, welche zur Oxydation der arsenigen Säure erforderlich war.

---

[1]) Am. Journ. Pharm. **70**, 225. — Chem. Centralblatt **69**, II, 314.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **29**, 326.
[3]) Zeitschrift f. Elektrochemie **5**, 355.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 474 (1893).

Weniger genaue Resultate ergaben die bereits erwähnten Methoden von Mondolfo und Namias.

Zur Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismuth im Weichblei übergiesst M. Liebschütz[1]) 100 *g* der zerkleinerten Probe in einem Becherglas mit 220 *cc* heissem Wasser und 100 *cc* Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht und gibt 10 *cc* einer Eisennitratlösung hinzu, welche 20 *g* Eisen im Liter enthält. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man, bis alles gelöst ist, und fügt, sofern eine Abscheidung von Bleinitrat erfolgt, noch etwas heisses Wasser hinzu. Man verdünnt auf etwa 1 *l*, setzt einige Tropfen Kochsalzlösung hinzu und neutralisirt durch tropfenweises Zufügen von Natronlauge, bis sich plötzlich ein rothbrauner Niederschlag bildet. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, decantirt man die klare Lösung durch ein grosses Filter und sucht hierbei möglichst zu vermeiden, dass etwas von dem Niederschlag auf das Filter kommt. Nun giesst man nochmals heisses Wasser auf, decantirt, setzt wiederum heisses Wasser und Natronlauge hinzu, bis der Niederschlag ziegelroth wird und decantirt zum dritten Male, wodurch das Bleinitrat nahezu vollständig entfernt wird. Den Rückstand im Glase übergiesst man mit einigen Cubikcentimetern 50 procentiger Weinsäurelösung und wenig verdünnter heisser Salzsäure; mit demselben Lösungsmittel entfernt man auch die auf dem Filter befindlichen Spuren des Rückstandes und leitet in beide Lösungen, nachdem man dieselben auf etwa 1 *l* verdünnt und zur Fällung des Bleis mit etwas Ammoniumsulfat versetzt hat, Schwefelwasserstoff ein. Die Sulfide werden abfiltrirt, das Eisen durch Auswaschen entfernt und die Sulfide von Antimon, Arsen und Zinn durch Behandlung mit Schwefelammonium von den übrigen getrennt. Bei Abwesenheit von Zinn trennt man Antimon und Arsen mit Ammoniumcarbonat, löst das Antimon in Salzsäure, setzt Weinsäure hinzu und bestimmt es durch Titration mit Jodlösung. Die Arsenlösung wird nach Zusatz von Essigsäure gleichfalls mit Jodlösung titrirt. Bei Gegenwart von Zinn bewirkt man die Trennung auf elektrolytischem Wege. Das Filter mit den zurückgebliebenen Sulfiden von Blei und Wismuth wird vorsichtig verbrannt, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Nitrate werden in Sulfate übergeführt und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure getrennt. Die Wismuthlösung wird mit 5 *cc* Salzsäure versetzt, das Wismuth mit

---

[1]) Eng. and Mining Journ. **72**, 168. — Chemiker-Zeitung **25**, Rep. 263.

was Eisendraht ausgefällt, die Flüssigkeit abgegossen, das ausgewaschene etall mit Alkohol in einen Porzellantiegel gespült, getrocknet und als etallisches Wismuth gewogen.

Zur Bestimmung des Jods unter gleichzeitiger Trennung von **:om und Chlor** versetzt G. Weiss[1]), sofern es sich um neutrale oder Wasser lösliche Jod-, Brom- und Chlorsalze handelt, direct mit einer lsung von neutralem Eisenchlorid in reichlicher Menge und destillirt. ıs Destillat wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit unterschwefligurem Natron titrirt. Sind die Jod-, Brom- und Chlorsalze nicht in asser löslich oder nicht neutral, so behandelt man dieselben mit Zinkıub im Ueberschuss, wobei sich die in Wasser löslichen Zinkverbinngen der Halogene bilden. Man filtrirt, wäscht gut aus, gibt zu m Filtrat möglichst neutrales Eisenchlorid in genügender Menge und stillirt unter Durchleiten eines gleichmässigen Luftstromes, bis alles d übergegangen ist. Das Jod bestimmt man wie oben, lässt darauf e Retorte etwas abkühlen, fügt dann entweder festes Kaliumpermanganat er eine concentrirte Lösung desselben hinzu und destillirt wieder. ıs übergehende Brom fängt man in Bromkaliumlösung auf und titrirt sselbe. Das vorhandene Chlor wird alsdann nach bekannter Methode ıs der Differenz berechnet.

Bei der Zusammenstellung des Apparates sind eingeschliffene Glashren zu benutzen und Korke möglichst zu vermeiden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone ıben Adolf Baeyer und Victor Villiger[2]) eingehende Studien macht und dabei gefunden, dass das wirksame Princip dieses Reagens' ne Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd ist.

Versetzt man nämlich eine wässerige Lösung von Wasserstoffperoxyd (etwa 5 procentig) unter guter Kühlung mit dem fünffachen

---

[1]) Pharm. Centralhalle **42**, 391.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **33**, 124.

Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so resultirt eine Flüssigkeit, welche sich ähnlich verhält wie das Caro'sche Reagens, das ein Gemisch von Kaliumpersulfat und concentrirter Schwefelsäure darstellt. Zu verdünnter Jodkaliumlösung im Ueberschuss zugesetzt, fällt das neue Reagens Jod als schwarzes Pulver; mit Soda neutralisirt, gibt es mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

Aceton wird durch die Wasserstoffsuperoxydschwefelsäure in das bei 132°—133° schmelzende Acetonsuperoxyd übergeführt, welch' letzteres sich sofort abscheidet.

Diese Reaction kann daher zum Nachweis des Acetons dienen. Bei Ausführung der Reaction werden 3 *cc* käufliches Wasserstoffsuperoxyd unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure versetzt. Wird 1 Tropfen Aceton zu 1 *cc* dieser Lösung ebenfalls unter Kühlung hinzugefügt, so fällt das Acetonsuperoxyd sofort krystallinisch aus.

Auch bei Gegenwart von Alkohol findet die Abscheidung, jedoch etwas langsamer, statt. Ringförmige Ketone, wie das Tetrahydrocarvon, werden durch das Reagens in die zugehörigen Laktone übergeführt; es verhält sich also auch diesen Ketonen gegenüber wie das Caro'sche.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Acidimetrie hat A. Astruc[1]) seine Untersuchungen fortgesetzt[2]) und berichtet nun über das Verhalten einiger organischer Säuren gegenüber verschiedenen Indicatoren.

Die Isäthionsäure, welche eine Alkohol- und eine Sulfogruppe enthält, ist einbasisch gegen Phenolphtaleïn, Lackmus, Orcin, Rosolsäure und Poirrier's Blau. Bei Gegenwart von Helianthin tritt Farbenumschlag ein, sobald auf 1 Molecül Säure 0,93 bis 0,95 Molecüle Alkali kommen. Sie verhält sich also als starke, ebenfalls einbasische Säure.

Auch die Sulfanilsäure ist trotz der Amidogruppe einbasisch bei Gegenwart der eben erwähnten Indicatoren und besitzt Helianthin gegenüber eine stärkere Acidität als die Amidobenzoësäuren. Die SO_3H-Gruppe übertrifft demnach an Acidität die Carboxylgruppe, sowohl bei einem Fettsäurerest wie bei einem Benzolrest. Hierbei ist in Betracht

---

1) Comptes rendus 130, 1563.
2) Vergl. diese Zeitschrift 40, 126 u. 418.

ziehen, dass im Allgemeinen die organischen Säuren sich mit Methylınge als Indicator nicht genau bestimmen lassen.

Die Mekonsäure, mit einer Hydroxyl- und zwei Carboxylgruppen, bei Gegenwart der meisten Indicatoren, auch des Helianthins, zweisisch, reagirt aber mit Poirrier's Blau als dreibasische Säure. eses Verhalten steht auch im Einklang mit den Beobachtungen, welche rthelot bei der Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Säure chte. Sie enthält also zwei stark saure Gruppen und eine phenolige, schwach saure Gruppe.

Die Mellithsäure, welche durch Ueberführen in das Bleisalz 1 Zerlegen desselben durch Schwefelwasserstoff gereinigt wurde, ver-t sich wie eine dreibasische Säure mit Helianthin, zeigt aber eine hsfache Basicität mit den übrigen Indicatoren. Die eine Hälfte der rboxylgruppen scheint sich demnach etwas anders zu verhalten als übrigen drei, was auch in diesem Falle bei den thermochemischen tersuchungen von Berthelot bestätigt wurde.

Eine volumetrische Bestimmung eines Gemenges saurer Phosorsäureester mit Phosphorsäure hat J. Cavalier[1]) ausgearbeitet f Grund folgender Eigenschaften dieser Verbindungen:

Der Di-Ester PO_4R_2H, wobei R das Alkoholradical bezeichnet, agirt sauer gegen Methylorange und Phenolphtaleïn und ist nach satz eines Moleculs Alkali diesen Indicatoren gegenüber neutral.

Der Mono-Ester PO_4RH_2 ist einbasisch gegen Methylorange, zweisisch gegen Phenolphtaleïn. Das neutrale Baryumsalz ist in Wasser slich.

Die Phosphorsäure PO_4H_3 verhält sich genau wie der saure Monoster. Zur Titration mit Barytlauge sind jedoch folgende, von A. Joly[2]) gegebene Bedingungen einzuhalten: Man titrirt kalt unter Zusatz n Methylorange, erwärmt auf 60° und gibt nach Zufügen von Phenoltaleïnlösung Lauge zu; das Dibaryumphosphat PO_4BaH fällt aus und sst dadurch in der Wärme den Umschlag sehr deutlich erkennen. as bei der Titration entstandene saure Barytsalz PO_4BaH, ist in Wasser löslich und kann daher von dem löslichen neutralen Salz des Monosters getrennt werden.

Bei einem Gemenge von Phosphorsäure, Mono- und Di-Ester hat an also folgendermaassen zu verfahren:

---

1) Comptes rendus **127**, 60.

2) Comptes rendus **94**, 592 u. **102**, 316.

Man setzt in der Kälte titrirte Barytlauge zu bei Gegenwart von Methylorange und erfährt so die Alkalimenge, die nöthig ist zur Neutralisation des Di-Esters und zur Ueberführung der Phosphorsäure und des Mono-Esters in die Baryumsalze $\frac{Ba}{2} H_2PO_4$ und $\frac{Ba}{2} HRPO_4$.

In der Wärme titrirt man weiter bis zum Umschlag mit Phenolphtaleïn, wodurch obige Baryumsalze zu $BaHPO_4$ und $BaRPO_4$ neutralisirt werden. Der Mono-Ester ist als neutrales Barytsalz in Lösung, während die Phosphorsäure als unlösliches krystallisirtes Dibaryumsalz ausfällt und durch Filtration entfernt werden kann. Zum Niederschlag wie zur Flüssigkeit fügt man nun titrirte Salzsäure, bis man klare, gegen Methylorange sauer reagirende Lösungen erhält. In diesen gibt dann die Menge Barytlauge, welche nöthig ist von der Neutralisation gegen Methylorange bis zur Neutralisation gegen Phenolphtaleïn einerseits, die Menge der Phosphorsäure andererseits den Gehalt an Mono-Ester an. Die Summe der verbrauchten Barytlauge muss gleich sein der bei der ersten Gesammttitration für die beiden Säuren gefundenen Zahl.

Eine Verseifung der Ester findet nach Angabe des Verfassers bei der ganzen Operation nicht statt.

In einer zweiten Abhandlung hat derselbe Verfasser[1]) genauere Angaben über die Titration der Phosphorsäure mit Barytlauge gemacht.

Eine Lösung von Phosphorsäure, die im Liter $\frac{H_3PO_4}{5} g$ enthält, liefert mit einer verdünnten Barytlösung $\left(\frac{BaO}{50} g \text{ im Liter}\right)$ unter Anwendung von Methylorange eine klare Lösung; der Eintritt der Gelbfärbung ist bei einiger Uebung scharf erkennbar. Hierbei wird ein Wasserstoffatom neutralisirt. Dasselbe findet statt bei Anwendung einer stärkeren Barytlauge $\left(\frac{BaO}{10} g \text{ im Liter}\right)$. Man hat aber dann Sorge zu tragen, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder in der sauren Lösung löst. Man führt die Titration unter geringem Umrühren zu Ende, wobei die Titrationsflüssigkeit klar bleiben muss. Hält man diese Bedingungen nicht ein, so werden zu hohe Resultate erhalten. Dieselben werden gänzlich unbrauchbar bei Verwendung noch concentrirterer Barytlösungen.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] 25, 796.

An Stelle von Methylorange lässt sich auch Paranitrophenol als Indicator anwenden. Der Endpunkt der Titration ist auch leicht erkennbar, aber nicht so empfindlich.

Bei Benutzung von Phenolphtaleïn kommen auch die oben angeführten Angaben von Joly in Betracht. Man fügt so lange Barytlauge hinzu, bis sich ein gelatinöser Niederschlag von $(PO_4)_2 Ba_3$ gebildet hat. Derselbe geht beim Umrühren in krystallinisches zweibasisches Baryumphosphat über. Unter vorsichtigem Zusatz der Barytlauge titrirt man weiter, bis mit einem Tropfen eine bleibende Röthung erzielt wird.

Die Titration ist rascher ausführbar, wenn man, wie bei Untersuchung des Gemenges von Phosphorsäure und Ester, zunächst mit Methylorange bis zum Eintritt der Gelbfärbung titrirt. Man erhitzt zum Kochen, wobei das krystallinische $Ba H PO_4$ sich ausscheidet. Alsdann lässt sich die Titration nach Zufügen von Phenolphtaleïn rasch zu Ende führen.

Die Concentration der Barytlaugen ist bei der Titration ohne Einfluss; bei Anwendung verdünnterer Lösungen nimmt sie nur längere Zeit in Anspruch.

Ist beim Eintritt der Rothfärbung der abgeschiedene Niederschlag vollständig krystallinisch ausgefallen, so wird bei Ausführung der Titration in der Kälte oder in der Wärme bei Anwendung von Phenolphtaleïn unter obigen Bedingungen stets ein Molecül $Ba O$ für ein Molecül Phosphorsäure $H_3 PO_4$ gebraucht.

Eine Abweichung von obigen Angaben, insbesondere wenn man nicht auf die vollständige Umwandlung des gelatinösen Niederschlages in den krystallinischen gewartet hat, bedingt stets einen grösseren Verbrauch als ein Molecül $Ba O$.

Cavalier gelang es nicht die Bedingungen zu finden, nach welchen eine vollständige Neutralisation der Phosphorsäure, das heisst der Verbrauch von 1,5 Molecülen $Ba O$, erzielt wird.

Bei der Bestimmung des Formaldehyds nach der Legler'schen Methode[1]) hält es auch L. F. Kebler[2]) für durchaus nothwendig, dass man die Normal-Ammoniaklösung mindestens 6 Stunden auf den Formaldehyd einwirken lässt. Bei kürzerer Einwirkungsdauer erhielt der Verfasser stets zu niedrige Resultate. Aus diesem Grunde kann er

---

1) Diese Zeitschrift **23**, 80 u. **31**, 348.

2) American Journ. Pharm. 1898, S. 432; durch The Analyst **24**, 92.

auch nicht die Angabe von Smith[1]) für richtig halten, dass die Reaction zwischen Ammoniak und Formaldehyd schon nach $^1/_2$ stündigem Stehen beendet ist.

Ueber die Trennung der Mono- und Dinitroproducte hat M. Konovalof[2]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, aus der ich die Methoden hervorhebe, die der Verfasser anwandte, um die bei der Nitrirung erhaltenen Mono- und Dinitroproducte zu trennen.

Siedet das Mononitroderivat unter 180°, so führt eine Destillation bei gewöhnlichem Druck, besser aber bei vermindertem, zum Ziele. Bei sehr vermindertem Druck lassen sich auch die Dinitroparaffine destilliren. Bequemer lassen sich die einfach nitrirten Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf übertreiben, während die höher nitrirten mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lässt sich eine Trennung bewerkstelligen. Die Dinitrokohlenwasserstoffe sind in Aether und Petroläther weniger löslich als die Mononitrokörper.

Auf eine solche Weise gelang es dem Verfasser das Dinitrooctan zu isoliren, welches bei der Nitrirung des Acetons im geschlossenen Rohre in gewisser Menge entsteht.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure gründet A. Hilger[3]) auf die Eigenschaft dieser Säure, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus Palladiumchlorid metallisches Palladium abzuscheiden. Während Glycerin und Glykolsäure dasselbe Verhalten zeigen, reagiren Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure nicht. Um die Aepfelsäure im Wein zu bestimmen, destillirt man Alkohol und flüchtige Säuren ab, schüttelt zur Entfernung der Farb- und Gerbstoffe mit Thierkohle und fällt die Fruchtsäuren mit Bleiacetat. Aus der essigsauren Lösung dieses Niederschlages fällt man das Blei wiederum durch Zusatz eines sehr geringen Ueberschusses von Soda aus. Man fügt zum Filtrat eine 2 procentige Lösung von Palladiumchlorid und macht mit Soda genau neutral. Unter Kohlensäureentwicklung scheidet sich beim Schütteln das Palladium ab. Nachdem

---

1) Diese Zeitschrift **39**, 61.

2) Journ. Soc. phys. chim. **31**, 57; durch Bull. de la soc. chim. de Paris **22**, 618.

3) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, 668—69; durch Chem. Centralblatt **71**, II, 597.

man schwach angesäuert hat, wird noch 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; hierauf filtrirt man das Palladium ab. 1 *g* Aepfelsäure entspricht 0,294 *g* Palladium.

Platinchlorid wird durch Aepfelsäure nicht, wohl aber durch Weinsäure reducirt.

Ueber die Untersuchung des Calciumcitrats berichten A. Soldaini und E. Bertè[1]), veranlasst durch die verschiedenen Methoden und Berechnungen, welche zur Bestimmung der Citronensäure angewandt werden. Die Verfasser heben zunächst die Thatsache hervor, dass der citronensaure Kalk $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ sehr hygroskopisch ist und die eine Hälfte des Wassers bei 100°—130°, die andere aber erst bei 175° bis 185° verliert.

Zur Untersuchung von Calciumcitrat wird 1 *g* der fein gepulverten Substanz in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 *cc* Wasser erhitzt, man fügt circa 20 Tropfen Salzsäure (von 1,18 specifischem Gewicht) hinzu und neutralisirt nach dem Abkühlen bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit 1/2 Normal-Natronlauge. Nach dem Ansäuern mit 3 *cc* Essigsäure wird filtrirt und ausgewaschen, man dampft das Filtrat zur Trockene, nimmt den Trockenrückstand mit 15—20 *cc* heissem Wasser auf, filtrirt abermals und wäscht mit 35—40 *cc* Wasser aus, bis das Filtrat farblos erscheint. Das Gesammtfiltrat soll nicht mehr als 55 *cc* betragen. Dieses wird eingedampft, getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Berechnung geschieht am besten auf wasserfreie Citronensäure.

Die volumetrische Bestimmung des Anilins durch Brom und des Broms durch Anilin, welche G. Denigès[2]) schon vor mehreren Jahren angegeben hat, bespricht der Verfasser[3]) nochmals, nachdem François diese Methode als neu veröffentlicht hatte. Um den Titer des Bromwassers festzustellen, lässt man dieses tropfenweise zu 20 *cc* einer 0,4—0,5 procentigen, mit 2 *cc* Salzsäure versetzten Anilinlösung fliessen, bis diese schwach gelb gefärbt erscheint. Umgekehrt lässt sich eine Bromlösung bestimmen durch allmähliches Hinzufügen einer Lösung von 15,5 *g* reinem Anilin in 50 *cc* Salzsäure. Auch durch Formaldehydlösung[4]) kann nach Angabe des Verfassers Anilin bestimmt werden.

[1]) Boll. chim. farm. **38**. 441; durch Chem. Centralblatt **70**, II, 350.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **33**. 89 u. **34**. 734.
[3]) Journ. pharm. chim **10**. 63; durch Chem. Centralblatt **70**, II. 406.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 86.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Bestimmung des Rohrzuckers in gezuckerten Früchten. Nach den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz wurde bisher für den bei der Herstellung gezuckerter Früchte benutzten Rohrzucker eine Ausfuhrvergütung nur dann gewährt, wenn die Waare ohne Mitverwendung von Honig oder Stärkezucker bereitet war. Nach den übereinstimmenden Angaben der Fabrikanten ist indessen gegenwärtig bei der Herstellung der für die Ausfuhr bestimmten gezuckerten Früchte die Verwendung von Stärkezucker nicht mehr zu entbehren, da sonst ein Wettbewerb mit den ausländischen Erzeugnissen unmöglich gemacht wird, und ferner nur durch den Stärkezuckerzusatz diesen Fabrikaten die von den Abnehmern gewünschten Eigenschaften verliehen werden. Um diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 29. Juni 1901 beschlossen, für verzuckerte oder in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte die Steuervergütung bei der Ausfuhr auch dann zu gewähren, wenn bei der Herstellung Stärkezucker verwendet wurde. Die Vergütung erfolgt nach Maassgabe des Gehaltes an Rohrzucker, welcher nach der für diesen Zweck besonders erlassenen Anweisung gefunden wird.

Ueber die analytischen Vorarbeiten, welche dieser Regelung der Angelegenheit vorausgingen, berichtet H. Schmidt[1]). Die Schwierigkeit lag darin, dass neben dem zugesetzten Rohrzucker, der allein einen Anspruch auf Steuervergütung hat, die Obstfrüchte noch einen natürlichen Rohrzuckergehalt enthalten. Ferner geht der Rohrzucker bei der Lagerung allmählich in Invertzucker über, der analytisch kaum von den Fehling's Lösung reducirenden Zuckerarten des Stärkezuckers zu trennen ist. Es empfiehlt sich nicht — wie Schmidt näher begründet — einen Durchschnittswerth für den natürlichen Rohrzuckergehalt in Abzug zu bringen, eben so wenig aber auch für die fertigen

[1]) Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte **19**, Heft 2; vom Verfasser eingesandt.

Fruchtconserven je nach Art und Beschaffenheit oder allgemein einen bestimmten Procentsatz des Gesammtgewichtes, zum Beispiel 30 %, als vergütungsfähigen Zucker festzusetzen.

Demnach blieb nur übrig, jeweils den bei der Abfertigung noch als solchen vorhandenen Rohrzucker zu bestimmen und danach die Vergütung zu bemessen. Für diese Bestimmung erwies sich die Inversionsmethode nach Clerget aus praktischen Gründen als ungeeignet und man wählte deshalb die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesammtzuckers mit Fehling's Lösung vor und nach der Inversion. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht bis auf 1 % Genauigkeit dem Rohrzuckergehalt. Die nähere Beschreibung der Methode wird in dieser Zeitschrift unter der Rubrik »Amtliche Verordnungen und Erlasse« mitgetheilt.

Zur Ergänzung der in der Litteratur [1]) bereits vorhandenen Angaben führte Schmidt einige Bestimmungen des natürlichen Rohrzuckergehaltes in solchen Obstsorten aus, die für die Zwecke des Einmachens von Werth sind. Danach enthielten 100 *g* Fruchtfleisch:

	Gramm Rohrzucker.
Saure Kirsche I	0,14
« « II	0,28
Grosse Kirsch-Johannisbeere	0,33
Garten-Erdbeere	0,35
Himbeere Fastolf	0,37
Stachelbeere Mertensis	0,58
Jefferson Pflaume	1,02
Admiral Rigny Pflaume	1,90
Muscateller Birne	2,11
Diel's Butterbirne	3,85
Blaue Pflaumen	4,19
Pfirsich	5,93

Es wurden nun Früchte in Rohrzuckerlösung mit und ohne Beigabe von Stärkesyrup eingemacht und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bei 102° C. sterilisirt. Nach verschieden langen Fristen wurde alsdann der noch vor-

[1]) Berthelot, Annales de Chimie et de Physique (3 sér.) **55**, 289. — Buignet, Ebenda (3. sér.) **61**, 223. — P Kulisch, Landw. Jahrbücher **19**, 109; **21**, 427; Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 148. - R. Otto, Botanisches Centralblatt 1900, No. 23/24, S. 7. — A. Bornträger, Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 146.

handene Rohrzucker bestimmt. Es ergaben sich hierbei für lediglich mit Rohrzucker eingemachte Früchte folgende Werthe:

	Frist zwischen Sterilisiren und Untersuchung	Rohrzucker, in Invertzucker übergegangen %	Rohrzucker, ursprünglich in den Früchten vorhanden %
Diel's Butterbirne . . .	1 Tag	7,8	3,68
„ „ . . .	7 Tage	10,4	3,68
„ „ . . .	14 Tage	12,52	3,68
„ „ . . .	2 Monate	15,6	3,68
Pfirsische, ...	30 Tage	12,9	5,93
„	4 Monate	18,2	5,93
Admiral Rigny Pflaume .	28 Tage	19,9	1,90
„ „ „ .	4 Monate	51,4	1,90

Bei Anwesenheit von Stärkezucker erleiden diese Verhältnisse keine wesentliche Aenderung.

Hieraus ergibt sich, dass schon unmittelbar nach dem Sterilisiren mehr Rohrzucker invertirt ist, als dem natürlichen Rohrzuckergehalte der Früchte entspricht. Eine Schädigung fiscalischer Interessen ist also bei Annahme dieses Modus ausgeschlossen.

Bestimmung der oxydirbaren Substanzen im Wasser mit Kaliumpermanganat. Lässt man bei dieser Bestimmung die Einwirkung des Permanganates in saurer Lösung erfolgen, wie dies zum Beispiel einer viel benutzten Vorschrift von Kubel[1]) entspricht, so wird aus den Chloriden des Wassers nach M. Duyk[2]) so viel Salzsäure in Freiheit gesetzt, dass ein erheblicher Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat durch dieselbe bedingt wird. Der Verfasser schlägt deshalb vor, einen etwaigen Chloridgehalt des Wassers vor der Bestimmung der organischen Substanz zu entfernen, indem man das Wasser mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd 1 bis 2 Stunden unter jeweiligem Umschütteln stehen lässt.

1) Kubel-Tiemann, Anleitung zur Unters. des Wassers. 4. Aufl. von Walter u. Gärtner, S. 255.

2) Journ. de Pharm. 57, 169; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 39, 595.

ieselbe Fehlerquelle beobachtete auch E. Ruppin[1]. Doch zeigte ss sie praktisch erst bei Chlormengen von mehr als 0,800 *g* in Betracht kommen dürfte. Zusatz von 1 *cc* 20 procentiger Manganlsung[2]) zum Wasser vor der Zugabe des Permanganats compenn Fehler auch bei erheblich höheren Chlorgehalten (bis zu 8 *g* vollständig. Führt man die Oxydation in alkalischer Lösung so ist von einem Einfluss des Chlors unter keiner Bedingung die

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

ie Ausscheidungen des Extractum Hydrastis fluidum hat eine[4]) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Es ist it, dass das Hydrastisfluidextract beim Aufbewahren stets einen atz abscheidet, der im vorliegenden Falle aus 1 *kg* Extract nach hentlichem Stehen bei normaler Kellertemperatur 17 *g* betrug. densatz löste sich in heissem Alkohol von 96 % fast vollständig; r filtrirten, intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit schieden sich, auf eines gleichen Volumens verdünnter Schwefelsäure, nach einiger elbe Krystalle aus, die ausgesprochene Berberinreactionen gaben: isserige Lösung dieser Krystalle gab mit gelbem Schwefelammon raunrothen Niederschlag; mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, Lösung beim Ueberschichten mit Chlorwasser an der Berührungseine rothe Zone.

m auf Hydrastin zu prüfen, wurde ein Theil des Bodensatzes en und mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Das gab beim Uebersättigen mit Ammoniak kaum eine Trübung, aber aliumpermanganatlösung versetzt, blaue Fluorescenz, wodurch tin identificirt war, die Menge war allerdings so gering, e sich nicht quantitativ bestimmen liess.

Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 676.
Vergl. Kessler, diese Zeitschrift **21**, 381.
Vergl. Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl. **2**, 168.
Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 494.

Zur Bestimmung von etwa vorhandenem Phytosterin mischte der Verfasser 5 *g* des Bodensatzes mit 30 *g* Seesand, feuchtete das Gemisch mit concentrirter Salzsäure an und zog es nach dem Trocknen im Soxhlet'schen Extractionsapparate so lange mit Aether aus, bis derselbe beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess. Der vom Aether befreite Auszug wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, mit 10 *g* Seesand eingetrocknet und mit Chloroform völlig erschöpft. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben 4,12 % allerdings noch ziemlich unreinen Phytosterins, das durch die von Liebermann und Hesse angegebenen charakteristischen Phytosterinreactionen identificirt werden konnte.

Ueber den Aschengehalt der Folia Sennae hat C. G. Greenish[1]) Bestimmungen ausgeführt. Im Allgemeinen kann der Verfasser die Beobachtungen von Dieterich und Ramford, wonach mit dem Grade der Zerkleinerung der Aschengehalt der Drogen in der Regel bedeutend steigt, bestätigen. Bei seinen Untersuchungen beobachtete der Verfasser, dass einer Anzahl von Proben geringe Mengen feinen Sandes anhaftete, er empfiehlt deshalb für die Werthbestimmung der Sennesblätter nicht nur die Angabe des Höchstgehaltes an Asche, sondern auch die Forderung zu stellen, dass die Asche der Droge fast vollständig löslich sei in Salzsäure.

Was nun die Resultate anlangt, die der Verfasser bei seinen Analysen erhalten hat, so ergaben officinelle Alexandriner Blätter 11,4 bis 14,3 %, Abfälle sogar 17,56 bis 19,63 % Asche. In Tinnevellyblättern fand der Verfasser 9,73 bis 13 %, in Abfällen und ganz minderwerthigen Sorten bis zu 20 %, in Bombaysenna 11,94 %, in Mekkasenna (von Cassia angustifolia), die als Alexandrinische angeboten war, 11,72 %, in den Blättern von Cassia obovata 14,9 % und in denen von Cassia holosericea 13,55 % Asche. Die Stengel und Schoten der verschieden Sennesarten zeigten bedeutend niedrigeren Aschengehalt. Erwähnen will ich noch, dass sich die mitgetheilten Zahlen auf bei 105° getrocknetes Material beziehen.

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 493.

Ueber das Verhalten von Scammonium gegen Aether hat P. Guignes[1]) Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, dass die Aetherlöslichkeit des Harzes abhängig ist von der Beschaffenheit des benutzten Aethers. Bei einer Prüfung der käuflichen Aethersorten fand der Verfasser, dass auch die als rein bezeichneten Proben qualitativ sehr verschieden waren. Viele Aethersorten enthalten Wasser bis zu 1,6 %, was zu beachten ist, da schon geringere Wassermengen das Harz unlöslich machen sollen. Die meisten Aether enthalten Alkohol, der das Harz auch bei Gegenwart von Wasser leicht löslich macht. Weiterhin beobachtete der Verfasser, dass das Scammonium in manchen Fällen sich leicht in Aether löst, aber durch Zufügen einer grösseren Menge Aether wieder gefällt wird. Guignes fordert zu weiteren Versuchen in dieser Richtung auf, wobei er es für geboten hält, die Qualität und Quantität des angewandten Aethers zu berücksichtigen.

Ueber eine falsche Sandarac-Sorte berichtet Rudolph Hauke.[2]) Dem Verfasser hat ein ungewöhnlich schönes und gleichmässiges Muster dieser Droge zur Untersuchung vorgelegen, welches unter der Bezeichnung Sandaraca uso, Sandaraque en larmes lavèe in den Handel kommt und angeblich spanischen Ursprungs ist.

Bei der Untersuchung zeigte das Harz ein sehr auffallendes Verhalten: während reiner Sandarac, im Wasserbade erwärmt, stundenlang unverändert bleibt, floss die erwähnte Droge nach einiger Zeit zu einer zähen, weichen Masse zusammen; beim Kauen verhielt sie sich anfangs wie echter Sandarac, klebte jedoch später an den Zähnen. Die eingehende chemische und physikalische Untersuchnng zeigte schliesslich, dass hier ein künstlicher Sandarac vorlag, dessen Hauptbestandtheil Kolophonium bildete.

Die vom Verfasser bei seinen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind in umstehender Tabelle zusammengestellt, zu welcher nur zu bemerken ist, dass der Verfasser vergleichende Untersuchungen von echtem Sandarac, Sandaraca uso und Kolophonium ausgeführt hat.

---

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **55**, 383.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 1124.

<table>
<tr><th></th><th>Sandaraca</th><th>Sandaraca *uso*</th><th>Kolophonium</th></tr>
<tr><td>Verhalten I am Wasserbade, des ganzen, sowie des gepulverten Harzes</td><td>bleibt unverändert</td><td colspan="2">zerfliesst zu einer zähen weichen Masse</td></tr>
<tr><td>„ II beim Kauen</td><td>zerfällt in *nicht* klebendes Pulver</td><td colspan="2">zerfällt in *klebendes* Pulver</td></tr>
<tr><td>Specifisches Gewicht [1]</td><td>1,08 [2])</td><td>1,067 [2])</td><td>1,07 — 1,085 [3])</td></tr>
<tr><td>Schmelzpunkt</td><td>135° [2]) bleibt bis 130° vollkommen unverändert</td><td>circa 100° [2])
erweicht bei 80°, wird bei 90° vollkommen durchsichtig</td><td>90 — 100° [4])</td></tr>
<tr><td>Aschengehalt</td><td>0 — 0,10 % [3]) 0,13 % [2])</td><td>0,2 % [2])</td><td>0 — 0,8 % [3])</td></tr>
<tr><td>Säurezahl</td><td>136 [2]) 140 [3])</td><td>169 [2])</td><td>151 — 176 [3])</td></tr>
<tr><td>Löslichkeit:
1. In concentrirtem Weingeist</td><td>sehr langsam, aber vollständig löslich</td><td colspan="2">rasch und vollkommen löslich</td></tr>
<tr><td>2. „ Aether</td><td>trübe löslich</td><td colspan="2">trübe löslich</td></tr>
<tr><td>3. „ Leinöl heiss</td><td>sehr langsam löslich</td><td colspan="2">leicht und vollkommen löslich</td></tr>
<tr><td>4. „ Schwefelkohlenstoff</td><td>nur theilweise löslich</td><td colspan="2">vollständig löslich, beim Stehen jedoch Ausscheidung von weissen Flocken</td></tr>
<tr><td>5. „ Chloroform</td><td>„ „ „</td><td colspan="2">vollständig klar löslich</td></tr>
<tr><td>6. „ Terpentinöl</td><td>„ „ „</td><td colspan="2">langsam, aber vollständig klar löslich</td></tr>
<tr><td>7. „ Eisessig</td><td>nur theilweise löslich</td><td colspan="2">vollkommen löslich</td></tr>
<tr><td>8. „ Petroläther</td><td>wenig löslich (6—8 % [4])</td><td colspan="2">löslich bi auf wenige Flocken</td></tr>
<tr><td>9. „ Chloralhydrat</td><td>unlöslich</td><td colspan="2">theilweise löslich</td></tr>
<tr><td>Die alkoholische Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt</td><td>gibt reichlich n Niederschlag</td><td colspan="2">bleibt klar</td></tr>
</table>

[1]) In einer Mischung von Glycerin und Wasser vom specifischen Gewichte 1,07 schwebte daher Sandaraca *uso* und Kolophonium, während echter Sandarak untersank. — [2]) Nach eigenen Bestimmungen. — [3]) Angaben von Dieterich. — [4]) [illegible] Commentar zur österreichischen Pharmakopöe VII.

Ueber die Werthbestimmung der Myrrha hat Rudolph Hauke[1]) e umfangreiche Arbeit veröffentlicht, hinsichtlich deren ich mich mit n Hinweis auf das Original begnügen muss.

Ueber ein Surrogat für Cacaobutter berichtet Oliviero.[2]) Der rfasser untersuchte ein als Cacaobutter bezeichnetes Fett, welches im ssehen dem natürlichen Producte sehr ähnlich war, aber nicht den ırakteristischen Geruch desselben besass. Während reine Cacaobutter on in zwei Theilen kaltem Aether löslich sein soll, hinterliess das nstproduct bei Behandeln mit diesem Lösungsmittel einen weisslichen ckstand, der durch seinen Schmelzpunkt als Wachs identificirt werden ınte. Durch Behandeln der fraglichen Cacaobutter mit Aetheralkohol, rseifen des Fettes und Zerlegen des fettsauren Alkalis mit verdünnter ıwefelsäure in der Wärme liess sich Buttersäure erkennen. Das rrogat bestand demnach aus einem Gemisch von Butter und Wachs.

Ueber eine unreine Glycerinphosphorsäure berichtet Astruc[3]). r Verfasser hat früher im Verein mit Imbert die Glycerinphosphorıre unter Anwendung von Helianthin A und Phenolphtaleïn zu titriren :sucht; diese Versuche ergaben, dass die Methode auch dann brauchre Resultate liefert, wenn die Glycerinphosphorsäure eine andere Säure ɜr ein saures Salz enthält. In diesem Falle tritt nämlich bei der ıration mit Natronlauge die Rothfärbung des Phenolphtaleïns früher ı als die Grünfärbung des Helianthins, dieser Ueberschuss an Alkali l der fremden Säure äquivalent sein.

Astruc hat nun in jüngster Zeit eine Glycerinphosphorsäure in n Händen gehabt, die gegen die beiden erwähnten Indicatoren voll.ndig verschiedene Acidität zeigte; hieraus liess sich auf eine grössere ɜnge freier Säure schliessen, die denn auch qualitativ als Schwefelıre identificirt werden konnte.

Will man in der Glycerinphosphorsäure auch freie Phosphorsäure riren, so muss man Chlorcalcium zusetzen, da die Phosphorsäure bei genwart von Chlorcalcium mehr Natronlauge als die Glycerinphosorsäure verbraucht, wogegen beide Säuren ohne Chlorcalciumzusatz ich viel Natron zur Neutralisation verlangen.

---

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 274.
2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **ʼ5**, 859.
3) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 35.

Zur Bestimmung des Jods in Syrupus ferri jodati gibt H. Alcock[1]) folgende Methode an; Man löst in einem graduirten Cylinder 1 *g* entwässertes Natriumcarbonat in 80 *cc* Wasser, füllt auf 90 *cc* auf und setzt 10 *cc* des zu untersuchenden Präparates hinzu. Nach kräftigem Schütteln filtrirt man, neutralisirt 50 *cc* des klaren Filtrates genau mit verdünnter Essigsäure und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromatlösung als Indicator. Unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes des Jodeisensyrups lässt sich der Jodgehalt des Präparates leicht berechnen.[2])

[1]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 277.

[2]) Meiner Meinung nach würde diese Methode vereinfacht, wenn man der Natriumcarbonatlösung eine gewogene Menge Jodeisensyrup zusetzte und dann auf 100 *cc* auffüllte, abgesehen davon, dass sich eine so zähe Flüssigkeit, wie Jodeisensyrup, schwer genau abmessen lässt, würde man auch die immerhin zeitraubende Bestimmung des specifischen Gewichtes umgehen. H. M.

Berichtigungen.

Im Jahrgang **85** dieser Zeitschrift Seite 559, Zeile 4 von oben sowie im Autorenregister des Bandes **85** lies Sebelien statt Sebel.

Im Jahrgang **41** dieser Zeitschrift, Seite 447, Zeile 12 von oben lies 97,8 % statt 87,8 % und Zeile 7 von unten lies: „vom Weinstock“ statt „von Weinstein“.

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch cursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA







RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 12439
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
4	5	6

ONE DAY USE

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

QD
71
Z3
v. 41
U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036869985
—291